



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE  
PUSA







# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

**VIERTE AUFLAGE**

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON  
BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

FORTGEFÜHRT VON  
FRIEDRICH RICHTER

**SIEBENUNDZWANZIGSTER BAND**

**HETEROCYCLISCHE REIHE**

VERBINDUNGEN, DIE GLEICHZEITIG SAUERSTOFF UND STICKSTOFF  
ALS RINGGLIEDER ENTHALTEN  
VERBINDUNGEN MIT ANDEREN HETEROATOMEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the  
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction  
**EDWARDS BROTHERS, INC.**

PUBLISHERS  
ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

**BERLIN**  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1937

**Mitarbeiter:**

GÜNTHER AMMERLAHN  
MARGARETE BAUMANN  
ERNST BEHRLE  
HORST ELSNER  
ILSE GAEDE  
EMIL GERISCH  
FRITZ HÖHN  
HERMANN HOMANN  
KONRAD ILBERG  
BENNO KÜHN  
GERHARD LANGER  
ELISABETH MATERNE  
HERMANN MAYER  
RUDOLF OSTERTAG  
KARL OTT  
HEINZ PALLUTZ  
OTTO SACHTLEBEN  
EUGEN WEEGMANN

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1937 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germany.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

# Inhalt.

## Dritte Abteilung.

### Heterocyclische Verbindungen.

(Schluß.)

#### 17. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 O, 1 N)<sup>1)</sup>.

##### I. Stammkerne.

	Seite		Seite
A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}ON$ (z. B. Isoformaldoxim [N-Derivate], Isoacetoxim [N-Derivate], Morpholin, 2-Methyl-oxazolidin) . . . . .	1	H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON$ (z. B. Furfuryliden- $\alpha$ -picolin) . . . . .	50
B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}ON$ (z. B. 2-Methyl-oxazolin) . . . . .	12	J. Stammkerne $C_nH_{2n-15}ON$ (z. B. Naphthooxazole, Phenoxazin mit Phenthiazin) . . . . .	62
C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}ON$ (z. B. Isoxazol, Oxazol mit Thiazol, Oxazine mit Thiazinen) . . . . .	14	K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}ON$ (z. B. 3-Phenyl-indoxazen, 2-Phenyl-benzoxazol, 2- $\alpha$ -Furyl-chinolin) . . . . .	71
D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON$ (z. B. „Camphenmorpholin“) . . . . .	20	L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}ON$ (z. B. 3,5-Diphenyl-isoxazol, 2,5-Diphenyl-oxazol, Furfurylidenchinafidin) . . . . .	77
E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}ON$ (z. B. Iso-benzaldoxim [N-Derivate], Phenmorpholin, Pyridyltrimethylenoxyd) . . . . .	22	M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. Benzophenoxazine mit Benzophenthiazinen) . . . . .	80
F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}ON$ (z. B. Benzonitriloxyd, Indoxazen, Anthranil, Benzoxazol, 2-Methyl-4,5-benzo-1,3-oxazin) . . . . .	38	N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}ON$ . . . . .	82
G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}ON$ (z. B. 3-Phenyl-isoxazol, 4-Phenyl-oxazol, 2-Styryl-oxazolin) . . . . .	56	O. Stammkerne $C_nH_{2n-25}ON$ . . . . .	83
		P. Stammkerne $C_nH_{2n-27}ON$ (z. B. Dibenzophenoxazine mit Dibenzophenthiazinen, Triphenyloxazol) . . . . .	85
		Q. Stammkerne $C_nH_{2n-29}ON$ . . . . .	90
		R. Stammkerne $C_nH_{2n-31}ON$ . . . . .	91
		S. Stammkerne $C_nH_{2n-33}ON$ . . . . .	92
		T. Stammkerne $C_nH_{2n-39}ON$ . . . . .	92

##### II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.		3. Monooxy-Verbindungen	
1. Monooxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-3}O_2N$ (z. B. Norscopolin mit Scopolin; Norscopin mit Scopolamin) . . . . .	95
$C_nH_{2n+1}O_2N$ . . . . .	93	4. Monooxy-Verbindungen	
2. Monooxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-5}O_2N$ . . . . .	104
$C_nH_{2n-1}O_2N$ . . . . .	94		

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

	Seite
5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ (z. B. Isosalicyl- aldoxim [N-Derivate]) . . . . .	104
6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. 6-Oxy-4-me- thyl-benzoxazol) . . . . .	107
7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. $\alpha$ -Furyl- $\alpha$ -picolyl-carbinol) . . . . .	113
8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. 2-Oxy-phen- oxazin mit 2-Oxy-phenthiazin) . . . . .	114
9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. 6-Oxy-2-phe- nyl-benzoxazol) . . . . .	116
10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ . . . . .	120
11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . .	121
12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . . .	123
13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$ . . . . .	124
14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ . . . . .	124

	Seite
15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_2N$ . . . . .	124
B. Dioxy-Verbindungen.	
1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}O_3N$ (2,6-Dioxy-morpholin) . . . . .	124
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$	125
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$	125
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$	126
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$	126
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ (z. B. Hydroresorufin mit Reso- rufin und Thionol) . . . . .	127
7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$	132
8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$	132
9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$	133
10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$	133
C. Trioxy-Verbindungen.	
Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$	134
D. Tetraoxy-Verbindungen.	
Bis-dioxystryryl-isoxazol . . . . .	134

### III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.	
1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$ [z. B. Oxazolidon-(2)]	135
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ [z. B. 3-Methyl- isoxazolon-(5), Merochinenlacton]	155
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$ [z. B. 5-Methyl- 3-acetyl-isoxazol, 3-Methyl-4- isopropyliden-isoxazolon-(5)] . . . . .	165
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ . . . . .	167
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. $\alpha,\beta$ -Benzisoxa- zolon mit Saccharin, Benzoxazo- lon, Anthranilsäureformalid, Phen- morpholone) . . . . .	168
6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ [z. B. Anhydro- phthalaldehydsäureoxim, Anthra- nil-aldehyd-(3), 3-Phenyl-isoxazo- lon-(5), „Acetylanthranil“] . . . . .	198
7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ [z. B. 3-Methyl- 4-benzal-isoxazolon-(5)] . . . . .	212
8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. $\beta,\beta$ -Naphtho- morpholon“) . . . . .	214
9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ [z. B. Pyrrolen- phthalid, 4,5-Diphenyl-oxazoli- don-(2)] . . . . .	217

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ (z. B. „Benzoyl- anthranil“) . . . . .	221
11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ [z. B. 2-Phenyl- 4-benzal-oxazolon-(5)] . . . . .	224
12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ (z. B. 3-Chinaldyl- phthalid) . . . . .	226
13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ (z. B. Isochino- phthalon) . . . . .	227
14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$ [z. B. 2,5,5-Tri- phenyl-oxazolon-(4)] . . . . .	229
B. Dioxo-Verbindungen.	
1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$	231
Dioxo-Verbindung $C_6H_3O_3N$ . . . . .	231
2,4-Dioxo-oxazolidin $C_4H_4O_3N$ . . . . .	232
Funktionelle Derivate des 2,4-Dioxo- oxazolidins . . . . .	232
4-Oxo-2-thion-oxazolidin . . . . .	233
2,4-Dioxo-thiazolidin (Senfölessig- säure) und Derivate (z. B. Pseudo- thiohydantoin, Phenylsenföglyko- lid) . . . . .	233
4-Oxo-2-thion-thiazolidin (Rhodanin) und Derivate . . . . .	242
2,4-Dioxo-selenazolidin . . . . .	245
2,5-Dioxo-oxazolidin $C_4H_4O_3N$ . . . . .	245
Dioxo-Verbindungen $C_6H_3O_3N$ . . . . .	246

	Seite
Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$ . . .	251
Dioxo-Verbindungen $C_6H_5O_2N$ usw. . .	252
2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$ (z. B. 4.5-Dioxo-isoxazolin mit Metafulminursäure). . . . .	254
3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ (Cantharidinimid) . . . . .	259
4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ . . . . .	261
5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Chinolinsäureanhydrid, Isato- säureanhydrid). . . . .	261
6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. 2.4-Dioxo-5-benzal-oxazoli- din mit Benzalrhodanin) . . . . .	269
7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . . .	277
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ . . . . .	278
9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ . . . . .	280
10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . .	280
11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ (z. B. Diphthalylmonoimid, Me- thyleumaron-indol-indigo) . . . . .	281
12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . . .	283
13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ (z. B. 3.4-Phthalyl-phenoxazin) . . . . .	283
14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$ . . . . .	284

## C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$ . . . . .	285
2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ . . . . .	286
3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N$ . . . . .	287
4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ . . . . .	288
5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . .	288
6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$ . . . . .	288

## D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_5N$ . . . . .	289
2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ . . . . .	289

## E. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen  
mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$ . . . . .	289
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$ („Oxymerochinen“) . . . . .	290
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$ . . . . .	290
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . .	291
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$ . . . . .	292
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ [z. B. 3-Methyl- 4-salicylal-isoxalon-(5)] . . . . .	293

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . .	294
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$ . . . . .	294
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ [z. B. 3-Phenyl- 4-salicylal-isoxazon-(5)] . . . . .	295
k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$ . . . . .	297
l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$ . . . . .	298
m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$ . . . . .	298

2. Oxy-oxo-Verbindungen  
mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$ . . . . .	298
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N$ . . . . .	298
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ . . . . .	300
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. 2.4-Dioxo- 5-salicylal-oxazolidin mit Sali- cylalrhodanin) . . . . .	300
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$ . . . . .	304
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$ . . . . .	305
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$ . . . . .	305
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . .	306
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$ . . . . .	307
k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_4N$ (z. B. „Hydro- chinonphthaleinimid“) . . . . .	307
l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$ (z. B. 2-Oxy-3.4- phthalyl-phenoxazin) . . . . .	309
m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_4N$ . . . . .	309

3. Oxy-oxo-Verbindungen  
mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_5N$ . . . . .	310
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_5N$ . . . . .	310
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_5N$ . . . . .	311
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ . . . . .	311

	Seite
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$ . . . . .	312
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_5N$ (Gallorubin) . . . . .	312
4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_6N$ . . . . .	312

	Seite
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_6N$ . . . . .	313
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_6N$ . . . . .	313
5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.	
Tetraoxy-diphthalylmonoimid . . . . .	314

## IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_3N$ . . . . .	315
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$ . . . . .	315
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$ (z. B. Isoxazolypropionsäure) . . . . .	315
4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . .	319
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Anthroxansäure) . . . . .	319
6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. Phenyl-isoxazol-carbonsäure) . . . . .	323
7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$ . . . . .	325
8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . .	325
9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$ (z. B. Furylcinchoninsäure) . . . . .	326
10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$ . . . . .	326
11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$ . . . . .	326

## B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$ (z. B. Methyl-isoxazol-dicarbonsäure) . . . . .	327
2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$ . . . . .	327
3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$ . . . . .	328

## C. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren  
mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$ . . . . .	328
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$ . . . . .	329

2. Oxy-carbonsäuren  
mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$ . . . . .	329
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ . . . . .	329

3. Oxy-carbonsäuren  
mit 6 Sauerstoffatomen.

Oxy-isoxazol-dicarbonsäure . . . . .	330
--------------------------------------	-----

4. Oxy-carbonsäuren  
mit 7 Sauerstoffatomen.

Dioxy-furyl-pyridin-dicarbonsäure . . . . .	331
---	-----

## D. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren  
mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$ (z. B. Isoxazolencarbonsäure) . . . . .	331
--	-----

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$ . . . . .	340
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$ (z. B. Benzoxazolencarbonsäure, Phenmorpholonecarbonsäure) . . . . .	341
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. Anhydrophthalonsäureoxim) . . . . .	346
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$ . . . . .	347
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$ . . . . .	348

2. Oxo-carbonsäuren  
mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_5N$ . . . . .	348
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$ . . . . .	350
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ . . . . .	351
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$ ( $\alpha$ -Carbocinchomeronsäureanhydrid) . . . . .	351
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$ . . . . .	351

3. Oxo-carbonsäuren  
mit 6 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$ . . . . .	351
--	-----

4. Oxo-carbonsäuren  
mit 7 Sauerstoffatomen.

Carboxyisobutyryl-oxazolon-carbon- säure . . . . .	352
---	-----

## E. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  
mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_5N$ . . . . .	352
b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ (Lacton der Carb- oxy-pyridyl-glycerinsäure) . . . . .	353

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  
mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$ . . . . .	353
b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6N$ . . . . .	354

3. Oxy-oxo-carbonsäuren  
mit 7 Sauerstoffatomen.

Trioxy-carboxypyridyl-fluoron . . . . .	354
---	-----

## V. Sulfonsäuren.

	Seite
<b>A. Monosulfonsäuren.</b>	
1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4NS$ . . . . .	355
2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4NS$ . . . . .	355
<b>B. Disulfonsäuren.</b>	
1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_7NS_2$ . . . . .	356
2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_7NS_2$ (Phenoxazindisulfonsäuren) . . . . .	356
3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-17}O_7NS_2$ . . . . .	357
<b>C. Trisulfonsäuren.</b>	
Derivate von Trisulfonsäuren $C_{10}H_7O_{10}NS_3$ . . . . .	357
<b>D. Oxy-sulfonsäuren.</b>	
Oxy-methyl-naphthooxazol-sulfon- säure usw. . . . .	357

	Seite
<b>E. Oxo-sulfonsäuren.</b>	
1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.	
a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbin- dungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ [z. B. Sac- charin-sulfonsäure-(6)-amid, Benz- oxazolon-sulfonsäure-(5)] . . . . .	358
b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbin- dungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . . .	359
2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.	
Dioxo-sulfobenzal-thiazolidin . . . . .	360
<b>F. Oxy-oxo-sulfonsäuren.</b>	
Oxy-phthalyl-phenoxazin-sulfon- säure . . . . .	360

## VI. Amine.

<b>A. Monoamine.</b>	
1. Monoamine $C_nH_{2n+2}ON_2$ . . . . .	361
2. Monoamine $C_nH_{2n}ON_2$ . . . . .	361
3. Monoamine $C_nH_{2n-2}ON_2$ . . . . .	364
4. Monoamine $C_nH_{2n-6}ON_2$ (z. B. Amino-methyl-phenmorpholin) . . . . .	365
5. Monoamine $C_nH_{2n-8}ON_2$ . . . . .	365
6. Monoamine $C_nH_{2n-10}ON_2$ (z. B. Methyl-aminophenyl-oxazol) . . . . .	368
7. Monoamine $C_nH_{2n-14}ON_2$ . . . . .	368
Allgemeines über Oxazin- und Thi- azinfarbstoffe . . . . .	368
2-Amino-phenoxazin mit Phenoxa- zim, 2-Amino-phenthiazin und Phenthiazim . . . . .	372
Amino-methyl-naphthooxazol . . . . .	374
8. Monoamine $C_nH_{2n-16}ON_2$ (z. B. Amino-phenyl-benzoxazol) . . . . .	374
9. Monoamine $C_nH_{2n-18}ON_2$ (z. B. Phenyl-aminophenyl-isoxazol) . . . . .	380
10. Monoamine $C_nH_{2n-20}ON_2$ (z. B. Amino-benzophenoxazin) . . . . .	380
11. Monoamine $C_nH_{2n-24}ON_2$ . . . . .	385
12. Monoamine $C_nH_{2n-26}ON_2$ . . . . .	386
<b>B. Diamine.</b>	
1. Diamine $C_nH_{2n-7}ON_3$ . . . . .	388
2. Diamine $C_nH_{2n-11}ON_3$ . . . . .	388
3. Diamine $C_nH_{2n-13}ON_3$ . . . . .	388
2,4-Diamino-phenoxazin $C_{15}H_{11}ON_3$ . . . . .	388
2,7-Diamino-phenoxazin mit Leuko- thionin, Thionin und Methylen- blau . . . . .	389

2,x-Diamino-phenoxazin-Derivate . . . . .	400
Diamine $C_{13}H_{15}ON_3$ . . . . .	400
4. Diamine $C_nH_{2n-15}ON_3$ . . . . .	402
5. Diamine $C_nH_{2n-17}ON_3$ . . . . .	403
6. Diamine $C_nH_{2n-19}ON_3$ (z. B. Di- aminobenzophenoxazin [Derivate]) . . . . .	403
7. Diamine $C_nH_{2n-21}ON_3$ . . . . .	406
8. Diamine $C_nH_{2n-23}ON_3$ . . . . .	407
9. Diamine $C_nH_{2n-25}ON_3$ . . . . .	407
10. Diamine $C_nH_{2n-31}ON_3$ . . . . .	407

<b>C. Triamine.</b>	
1. Triamine $C_nH_{2n-13}ON_4$ (z. B. Tri- aminophenoxazin) . . . . .	408
2. Triamine $C_nH_{2n-30}ON_4$ . . . . .	410
3. Triamine $C_nH_{2n-34}ON_4$ . . . . .	410

<b>D. Tetraamine.</b>	
Tetraaminophenoxazine . . . . .	410

<b>E. Oxy-amine.</b>	
1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.	
a) Aminoderivate der Monooxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ . . . . .	411
b) Aminoderivate der Monooxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. Aminophenoxazon, Thionolin, Methylenviolett, Diaminophen- oxazon) . . . . .	411
c) Aminoderivate der Monooxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ . . . . .	417
d) Aminoderivate der Monooxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B. Amino-benzophenoxazon) . . . . .	417



	Seite		Seite
e) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . . .	421	b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N$ (z. B. Aminobenzal-rhodanin) . . . . .	433
f) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2N$ . . . . .	421	G. Oxy-oxo-amine.	
g) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_2N$ . . . . .	421	Dimethylamino-anilino-oxy-phenoxazon usw. . . . .	435
2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.		H. Amino-carbonsäuren.	
a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ (z. B. Amino-methoxy-phenoxazon) . . . . .	421	a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$ (z. B. Benzal-amino-cyan-thiazol, Benzalchrysean) . . . . .	436
b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ . . . . .	424	b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$ . . . . .	437
3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.		c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3N$ (z. B. Acetaminophenyl-isoxazol-carbonsäureäthylester) . . . . .	437
Phenocyanin VS usw. . . . .	424	J. Amino-oxy-carbonsäuren.	
F. Oxo-amine.		1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.	
1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.		Amino-phenoxazon-carbonsäure usw. . . . .	438
a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ (z. B. Methylanilino-thiazolon) . . . . .	425	2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.	
b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. Aminosaccharin, Aminophenmorpholon) . . . . .	426	a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_5N$ (z. B. Gallocyanin, Leukoprune mit Prune, Gallaminblau) . . . . .	438
c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ . . . . .	427	b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_5N$ . . . . .	446
d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N$ . . . . .	428	3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.	
e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ . . . . .	428	Oxyprune usw. . . . .	447
f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ (z. B. „Anthranoylanthranil“) . . . . .	429	K. Amino-oxo-carbonsäuren.	
g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B. „Aminoanthrathiazol“) . . . . .	430	Amino-benzoxazon-carbonsäure usw. . . . .	448
h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N$ . . . . .	430	L. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.	
i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$ (z. B. „Tetraäthylrhodaminimid“) . . . . .	431	Dimethylamino-oxy-phenoxazon-carbonsäure usw. . . . .	448
k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ . . . . .	432	M. Amino-sulfonsäuren.	
2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.		Amino-naphthsultam-sulfonsäure, Amino-phenoxazin-sulfonsäure, „Dehydrothiotoluidin-sulfonsäure“ usw. . . . .	448
a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$ . . . . .	432	N. Amino-oxy-sulfonsäuren.	
		Oxy-aminophenyl-naphthothiazol-sulfonsäure usw. . . . .	450

## VII. Hydroxylamine.

Hydroxylamino-methoxyphenyl-isoxazol usw. . . . .	450
---	-----

## VIII. Hydrazine.

Seite

Phenylhydrazino-methyl-thiazolin usw. . . . .	452
---	-----

## IX. Azo-Verbindungen.

	Seite		
A. Azoderivate der Stammkerne.		D. Azoderivate der Carbonsäuren.	
Benzolazo-methylisoacetaldoxim, Thiazolazoresorcin usw. . . . .	453	Benzolazo-phenyl-isoxazol-carbon- säure usw. . . . .	457
B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.		E. Azoderivate der Sulfonsäuren.	
Benzolazo-oxy-methyl-benzoxazol usw. . . . .	455	Chloramingelb . . . . .	457
C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.		F. Azoderivate der Amine.	
Iminobenzthiazolin-azo-naphthyl- amin usw. . . . .	456	Aminobenzthiazol-azo-naphthyl- amin . . . . .	457

## X. Diazo-Verbindungen.

Thiazoldiazohydroxyd usw. . . . .	457
-----------------------------------	-----

## XI. Azoxy-Verbindungen.

Dimethyl-diäthyl-azoxyisoxazol usw. . . . .	458
---	-----

## XII. Triazene.

Dimethyl-diazoaminothiazol-dicarbonsäure . . . . .	458
--	-----

## XIII. C-Quecksilber-Verbindungen.

Methyl-hydroxymercurimethyl-dihydrooxazin usw. . . . .	458
--	-----

18. Heteroklasse 2 O, 1 N<sup>1</sup>).

## I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}O_2N$ (z. B. Paraldimin mit Thialdin) . . . .	460	F. Stammkerne $C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. Methylendioxy-chinaldin) . . . .	466
B. Stammkerne $C_nH_{2n-5}O_2N$ (Furfur- isocaldoxim [N-Derivate]) . . . .	463	G. Stammkerne $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . .	466
C. Stammkerne $C_nH_{2n-7}O_2N$ . . . .	463	H. Stammkerne $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. Methylendioxy-stilbazol) . . . .	467
D. Stammkerne $C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. Norhydrodrastinin mit Hydro- drastinin) . . . . .	464	J. Stammkerne $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . .	468
E. Stammkerne $C_nH_{2n-11}O_2N$ (Nor- hydrodrastinin mit Hydrastinin) . .	465	K. Stammkerne $C_nH_{2n-23}O_2N$ . . . .	468
		L. Stammkerne $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . .	468
		M. Stammkerne $C_nH_{2n-27}O_2N$ . . . .	469
		N. Stammkerne $C_nH_{2n-29}O_2N$ . . . .	469

## II. Oxy-Verbindungen.

A. Monoxy-Verbindungen.		3. Monoxy-Verbindungen	
1. Monoxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. 8-Oxy-6.7- methylendioxy-isochinolin mit Tarkonin) . . . . .	477
$C_nH_{2n-9}O_3N$ (z. B. 8-Oxy-6.7- methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro- isochinolin mit Hydrokotarnin) .	469	4. Monoxy-Verbindungen	
2. Monoxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-15}O_3N$ . . . . .	482
$C_nH_{2n-11}O_3N$ (8-Oxy-6.7-methy- lendioxy-3.4-dihydro-isochinolin mit Kotarnin) . . . . .	474	5. Monoxy-Verbindungen	
		$C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . .	482

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1.

	Seite
<b>6. Monoxy-Verbindungen</b>	
$C_nH_{2n-21}O_3N$ (Pyrocusparin mit Cusparin) . . . . .	482
<b>7. Monoxy-Verbindungen</b>	
$C_nH_{2n-28}O_3N$ . . . . .	484
<b>B. Dioxy-Verbindungen.</b>	
1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N$ .	484
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ .	486
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4N$ .	486
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ .	487
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$ (z. B. 2.3-Dioxy-5.6-methylendioxy-noraporphin mit Dientrin; 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbin mit Canadin) . . . . .	487
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$ .	491

	Seite
<b>7. Dioxy-Verbindungen</b> $C_nH_{2n-25}O_4N$ (z. B. [Dioxy-naphthylen]-difurfurylamin) . . . . .	493
<b>8. Dioxy-Verbindungen</b> $C_nH_{2n-29}O_4N$ .	495
<b>C. Trioxy-Verbindungen.</b>	
1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_5N$ .	495
2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ .	496
3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$ .	496
9.11.12-Trioxo-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin $C_{18}H_{16}O_5N$ mit Berberin . . . . .	496
Trioxo-Verbindungen $C_{19}H_{17}O_5N$ , $C_{20}H_{19}O_5N$ usw. . . . .	502
<b>D. Pentaoxy-Verbindungen.</b>	
Pentaoxy-Verbindung $C_{24}H_{23}O_7N$ .	503

### III. Oxo-Verbindungen.

<b>A. Monooxo-Verbindungen.</b>	
1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . .	503
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Methylendioxy-oxo-tetrahydroisochinolin mit Berberal) . . . . .	503
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ . . . . .	506
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$ (z. B. Phenyl-furfuryliden-isoxazonon) . . . . .	506
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ (z. B. Piperonalindogenid) . . . . .	507
6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$ . . . . .	508
7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$ . . . . .	508

<b>B. Dioxo-Verbindungen.</b>	
1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N$ (z. B. 3.5-Dioxo-1.2.4-dioxazolidin mit Phenylthiuret, Phenylsenfölyd, „Isopersulfocycansäure“) . . . . .	508
2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$ .	513
3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ .	513
4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ .	515
5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. Hydrastsäureimid) . . . . .	516
6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ .	516
7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$ .	516
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$ .	517
9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_4N$ .	517

<b>C. Trioxo-Verbindungen.</b>	
Verbindung $C_{12}H_{19}O_6N$ . . . . .	517

<b>D. Tetraoxo-Verbindungen.</b>	
Phthalyltartrimid . . . . .	517
<b>E. Oxy-oxo-Verbindungen.</b>	
1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ . . . . .	518
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ . . . . .	518
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4N$ . . . . .	519
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$ . . . . .	520
2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5N$ . . . . .	520
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ (Dioxy-methylen-dioxy-oxo-desdihydroberbin mit Allokryptopin und Kryptopin) . . . . .	521
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$ . . . . .	523
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_5N$ (z. B. „Noroxyberberin“) . . . . .	524
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_5N$ (Resorcinchinolinein) . . . . .	525
3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.	
Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_6N$ .	526
4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.	
Oxyhydrochinon-chinolinein . . . . .	526

## IV. Carbonsäuren.

	Seite		Seite
<b>A. Monocarbonsäuren.</b>		<b>3. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.</b>	
1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$	527	a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_7N$	531
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$	527	b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_7N$	531
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$	528	<b>4. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.</b>	
4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_4N$	528	Dioxy-methylendioxyphenyl-pyri-	
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-33}O_4N$	528	din-dicarbonsäure	532
<b>B. Dicarbonsäuren.</b>		<b>D. Oxo-carbonsäuren.</b>	
Dicarbonsäure $C_{13}H_{13}O_6N$	528	Dioxo-methylendioxyphenyl-pyrro-	
<b>C. Oxy-carbonsäuren.</b>		lidin-carbonsäure	532
<b>1. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.</b>		<b>E. Oxy-oxo-carbonsäuren.</b>	
a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$		a) Oxy-oxo-carbonsäuren	
(Oxy-methylendioxy-tetrahydro-		$C_nH_{2n-13}O_6N$	532
isochinolin-carbonsäure mit Ko-		b) Oxy-oxo-carbonsäuren	
tarninpseudocyanid)	529	$C_nH_{2n-21}O_6N$	533
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_5N$	530	<b>2. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.</b>	
<b>Dioxy-methylendioxy-didehydro-</b>		<b>Dioxy-methylendioxy-didehydro-</b>	
<b>berbin-carbonsäure mit Berberin-</b>		<b>pseudocyanid</b>	
<b>pseudocyanid</b>		<b>530</b>	

## V. Amine.

<b>A. Monoamine.</b>		<b>C. Oxo-amine.</b>	
Amin $C_6H_4O_2N_2$	534	Methylphenylthiuret usw.	535
<b>B. Diamine.</b>		<b>D. Oxy-oxo-amine.</b>	
Diaminoxanthen-benzisoxazolin-		Methylhydrastimid usw.	536
spiran	534		

19. Heteroklasse 3 O, 1 N<sup>1)</sup>.

## I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n-3}O_3N$ („Trimor-	C. Stammkerne $C_nH_{2n-11}O_3N$ (Methy-
pholin“)	lendioxyanthranil)
539	540
B. Stammkerne $C_nH_{2n-9}O_3N$	D. Stammkerne $C_nH_{2n-19}O_3N$
540	540

## II. Oxo-Verbindungen.

<b>A. Monooxo-Verbindungen.</b>		<b>B. Dioxo-Verbindungen.</b>	
1. Monooxo-Verbindungen		Dioxy-piperonyliden-oxazolidin mit	
$C_nH_{2n-11}O_4N$	540	Piperonylidenrhodanin	542
2. Monooxo-Verbindungen		<b>C. Oxy-oxo-Verbindungen.</b>	
$C_nH_{2n-18}O_4N$	541	<b>1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.</b>	
3. Monooxo-Verbindungen		Oxy-methylendioxy-phthalidyl-	
$C_nH_{2n-15}O_4N$	541	tetrahydroisochinolin mit „Hydro-	
4. Monooxo-Verbindungen		kotarninphthalid“	
$C_nH_{2n-28}O_4N$	541	543	

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

	Seite		Seite
2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.		3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen		a) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-18}O_6N$ . . . . .	543	$C_nH_{2n-21}O_7N$ (Oxy-methylen- oxy-dioxyphthalidyl-tetrahydro- isochinolin mit Narkotin und Gno- skopin) . . . . .	547
b) Oxy-oxo-Verbindungen		b) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}O_6N$ (z. B. Methylen- dioxy-dioxyphthalidyl-tetrahydro- isochinolin mit Hydrastin) . . . . .	544	$C_nH_{2n-28}O_7N$ . . . . .	552
c) Oxy-oxo-Verbindungen		4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.	
$C_nH_{2n-28}O_6N$ . . . . .	546	Acetylnarkotin . . . . .	552

## III. Sulfonsäuren.

Narkotinsulfonsäure . . . . .	552
-------------------------------	-----

## IV. Amine.

Anhydro-[methylhydrastein-oxim] usw. . . . .	552
--	-----

## V. Hydroxylamine.

Hydroxylamino-methylenedioxyphenyl-isoxazol usw. . . . .	553
--	-----

20. Heteroklasse 4 O, 1 N<sup>1)</sup>.

## I. Stammkerne.

Bis-methylenedioxy-berbin (Stylopin) usw. . . . .	555
---	-----

## II. Oxy-Verbindungen.

Chelidonin usw. . . . .	556
-------------------------	-----

## III. Oxo-Verbindungen.

Protopin, Corycavin usw. . . . .	558
----------------------------------	-----

21. Heteroklasse 1 O, 2 N<sup>1)</sup>.

## I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n}ON_2$ . . . . .	561	E. Stammkerne $C_nH_{2n-10}ON_2$ (z. B. 3-Phenyl-furazan, O.N-Benzenyl- acetamidoxim, O.N-Äthenyl-benz- amidoxim) . . . . .	574
B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}ON_2$ (z. B. Oxdiazole [wie Furazan] mit Thio- diazolen) . . . . .	561	F. Stammkerne $C_nH_{2n-12}ON_2$ . . . . .	578
C. Stammkerne $C_nH_{2n-6}ON_2$ . . . . .	567	G. Stammkerne $C_nH_{2n-14}ON_2$ (z. B. Naphthofurazan). . . . .	578
D. Stammkerne $C_nH_{2n-8}ON_2$ (z. B. Benzooxdiazole mit Benzothio- diazolen; O.N-Äthyliden-benz- amidoxim) . . . . .	567	H. Stammkerne $C_nH_{2n-16}ON_2$ (z. B. Isocinchonin, Isocinchonin) . . . . .	580

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

	Seite		Seite
J. Stammkerne $C_nH_{2n-18}ON_2$ (z. B. O.N-Benzenyl-benzamidoxim, Diphenylfuran). . . . .	587	M. Stammkerne $C_nH_{2n-24}ON_2$ . . . . .	598
K. Stammkerne $C_nH_{2n-20}ON_2$ (z. B. Diphenylfuran). . . . .	596	N. Stammkerne $C_nH_{2n-26}ON_2$ . . . . .	599
L. Stammkerne $C_nH_{2n-22}ON_2$ . . . . .	598	O. Stammkerne $C_nH_{2n-28}ON_2$ . . . . .	599
		P. Stammkerne $C_nH_{2n-30}ON_2$ . . . . .	599

## II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monoxy-Verbindungen.

1. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$	600
2. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ (z. B. 4-Oxy-3.4.6-trimethyl-1.2.5-oxdiazin). . . . .	602
3. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ . . . . .	603
4. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ . . . . .	607
5. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ . . . . .	612
6. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ (O.N-Salicylalbenzamidoxim). . . . .	613
7. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ . . . . .	613
8. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ . . . . .	615
9. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_2$ . . . . .	615

## B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$	616
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$	617
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$	617
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$	618
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N_2$	618
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3N_2$	619

## C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ . . . . .	619
2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4N_2$ . . . . .	620

## D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5N_2$ . . . . .	620
2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5N_2$ . . . . .	620
3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_5N_2$ . . . . .	620

## III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$ (z. B. „Triacetondihydroxylaminanhydrid“). . . . .	621
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ (z. B. Oxdiazolone [Derivate]). . . . .	624
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ (z. B. Methyl-acetyl-furan). . . . .	631
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$ (z. B. Pilocarpidin mit Pilocarpin). . . . .	632
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ [z. B. 3- $\alpha$ -Furylpyrazolon-(5)]. . . . .	638
6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ (z. B. O.N-Carbonyl-benzamidoxim). . . . .	644
7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ (z. B. Diazobenzoylacetone). . . . .	651
8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ . . . . .	655

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ . . . . .	655
10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ . . . . .	656
11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ (z. B. Diazodibenzoylmethan). . . . .	657
12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ . . . . .	659
13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$ . . . . .	659
14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2N_2$ . . . . .	660
15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$ . . . . .	660
16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2N_2$ . . . . .	660

## B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$	661
3.5-Dioxo-1.2.4-oxdiazolidin $C_4H_4O_3N_2$ , Funktionelle Derivate	661

	Seite
a) Derivate des 2.4-Diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-thiodiazolidins (z. B. 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin) . . . . .	661
b) Derivate von 2.4-Ditolyl-3.5-dioxo-1.2.4-thiodiazolidinen (z. B. 2.4-Di-p-tolyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin) . . . . .	662
c) Weitere N-Derivate des 3.5-Dioxo-1.2.4-thiodiazolidins (z. B. 2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin) . . . . .	664
3.5-Dithion-1.2.4-thiodiazolidin und Derivate . . . . .	665
2.5-Dioxo-1.3.4-oxdiazolidin $C_6H_4O_3N_2$ , Funktionelle Derivate . . . . .	666
Funktionelle Derivate des 5-Oxo-2-thion-1.3.4-oxdiazolidins . . . . .	666
Funktionelle Derivate des 2.5-Dioxo-1.3.4-thiodiazolidins . . . . .	667
1. Derivate, entstanden nur durch Veränderung der CO-Gruppen (z. B. 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin) . . . . .	667
2. Derivate, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppen bzw. dieser und der CO-Gruppen . . . . .	668
a) Derivate des 3-Methyl-2.5-dioxo-1.3.4-thiodiazolidins . . . . .	668
b) Derivate des 3-Phenyl-2.5-dioxo-1.3.4-thiodiazolidins . . . . .	669
c) Derivate von 3-Tolyl-2.5-dioxo-1.3.4-thiodiazolidinen . . . . .	672
d) Weitere N-Derivate . . . . .	672
Funktionelle Derivate des 5-Oxo-2-thion-1.3.4-thiodiazolidins (z. B. 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin) . . . . .	674
2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin und Derivate . . . . .	677
2.5-Dioxo-tetrahydro-1.3.4-oxdiazin $C_4H_4O_3N_2$ . . . . .	679
2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ . . . . .	679
3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ (z. B. Diacetylfurazan) . . . . .	679
4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ (z. B. Pyrazindicarbonsäureanhydrid) . . . . .	681
5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ . . . . .	681
6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ (z. B. Benzimidazoldicarbonsäureanhydrid) . . . . .	683
7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$ (z. B. Phthalylfurazan) . . . . .	683
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ . . . . .	684
9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$ (z. B. Dibenzoylfurazan mit Dibenzoylfurozan) . . . . .	684
10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3N_2$ . . . . .	687
11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_3N_2$ . . . . .	688
12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O_3N_2$ . . . . .	688

## C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ . . . . .	689
2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ (z. B. Furfurylidenbarbitursäure) . . . . .	689

## D. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$ . . . . .	690
Funktionelle Derivate des 5-Oxy-1.3.4-oxdiazolons-(2) . . . . .	690
Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-oxdiazolons-(2) und des 5-Oxy-1.3.4-oxdiazolthions-(2) . . . . .	690
Funktionelle Derivate des 5-Oxy-1.3.4-thiodiazolons-(2) (z. B. 3-Phenyl-5-äthoxy-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolin) . . . . .	690
Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolons-(2) (z. B. 3-Phenyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin) . . . . .	691
Funktionelles Derivat des 5-Oxy-1.3.4-thiodiazolthions-(2) . . . . .	693
5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und Derivate . . . . .	693
1. Derivate, entstanden nur durch Veränderung der Mercapto-gruppe . . . . .	693
2. Derivate, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppe bzw. dieser und der Mercapto-gruppe . . . . .	694
a) Derivate des 3-Methyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) . . . . .	694
b) 3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und Derivate . . . . .	694
c) 3-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und Derivate . . . . .	699
d) Weitere N-Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) . . . . .	700
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ . . . . .	701
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_2$ . . . . .	701
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ . . . . .	701
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ . . . . .	702
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ . . . . .	702
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ . . . . .	702

	Seite		Seite
2. <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i> mit 4 Sauerstoffatomen.		e) <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i>	
a) <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i>		$C_nH_{2n-24}O_4N_2$ . . . . .	704
$C_nH_{2n-10}O_4N_2$ . . . . .	703	3. <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i> mit 5 Sauerstoffatomen.	
b) <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i>		Bis-oxybenzoyl-furazan mit Diani-	
$C_nH_{2n-12}O_4N_2$ . . . . .	703	soylfuroxan . . . . .	705
c) <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i>		4. <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i> mit 7 Sauerstoffatomen.	
$C_nH_{2n-20}O_4N_2$ . . . . .	703	Anhydronoropiansäureazin . . . . .	705
d) <i>Oxy-oxo-Verbindungen</i>			
$C_nH_{2n-22}O_4N_2$ . . . . .	704		

## IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.		3. <i>Oxy-carbonsäuren</i> mit 9 Sauerstoffatomen.	
1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ (z. B. Furazancarbonsäure, Fur- azanpropionsäure) . . . . .	705	Azo-tetraoxy-dibenzyläther-dicar- bonsäure . . . . .	717
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$	708	D. Oxo-carbonsäuren.	
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ (z. B. Phenylloxidiazolcarbonsäure)	709	1. <i>Oxo-carbonsäuren</i> mit 4 Sauerstoffatomen.	
4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$	711	a) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ (z. B. Oxdiazoloncarbonsäure) . .	718
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2$	711	b) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-10}O_4N_2$	719
6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N_2$	712	c) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-12}O_4N_2$	719
7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3N_2$	712	d) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-14}O_4N_2$	720
8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3N_2$	712	e) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-20}O_4N_2$	720
B. Dicarbonsäuren.		2. <i>Oxo-carbonsäuren</i> mit 5 Sauerstoffatomen.	
1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5N_2$ . .	713	a) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-6}O_5N_2$ .	721
2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$ (z. B. Furazandicarbonsäure mit Furoxandicarbonsäure) . . . . .	713	b) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-10}O_5N_2$	721
3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5N_2$ .	715	3. <i>Oxo-carbonsäuren</i> mit 6 Sauerstoffatomen.	
4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5N_2$ .	716	a) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-6}O_6N_2$ .	721
C. Oxy-carbonsäuren.		b) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-8}O_6N_2$ .	722
1. <i>Oxy-carbonsäuren</i> mit 4 Sauerstoffatomen.		c) <i>Oxo-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-16}O_6N_2$	722
a) <i>Oxy-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ .	716	4. <i>Oxo-carbonsäuren</i> mit 7 Sauerstoffatomen.	
b) <i>Oxy-carbonsäuren</i> $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ .	716	Bis-carboxyisobutyryl-furazan . . .	722
2. <i>Oxy-carbonsäuren</i> mit 6 Sauerstoffatomen.			
Oxy-oxdiazin-dicarbonsäure . . . . .	717		

## V. Sulfonsäuren.

Oxdiazoldisulfonsäure usw. . . . .	724
------------------------------------	-----

## VI. Amine.

A. Monoamine.		4. Monoamine $C_nH_{2n-9}ON_3$ (z. B. 2-Amino-O.N-äthényl-benzamid- oxim) . . . . .	727
1. Monoamine $C_nH_{2n+1}ON_3$ . . . . .	725	5. Monoamine $C_nH_{2n-13}ON_3$ . . . . .	728
2. Monoamine $C_nH_{2n-1}ON_3$ . . . . .	726		
3. Monoamine $C_nH_{2n-7}ON_3$ . . . . .	726		



	Seite		Seite
6. Monoamine $C_nH_{2n-15}ON_3$ (z. B. Amino-diphenyl-oxdiazolin) . . .	728	C. Oxy-amine.	
7. Monoamine $C_nH_{2n-17}ON_3$ (z. B. 3-Amino-O.N-benzenyl-benzamid-oxim) . . .	730	5-Amino-2-oxy-1.3.4-thiodiazol usw.	732
B. Diamine.		D. Oxo-amine.	
1. Diamine $C_nH_{2n}ON_4$ . . .	730	3-Phenyl-5-amino-1.3.4-oxdiazolon-(2) usw.	732
2. Diamine $C_nH_{2n-16}ON_4$ . . .	731	E. Oxy-oxo-amine.	
3. Diamine $C_nH_{2n-34}ON_4$ . . .	732	5-Anilino-3-anisoyl-1.2.4-oxdiazol usw.	733

## VII. Hydrazine.

3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1.3.4-oxdiazolon-(2) usw.	733
--	-----

## VIII. Azo-Verbindungen.

Methyloxidiazolylbenzol-azo-naphthylamin, Benzolazo-phenyl-oxdiazolon usw.	733
--	-----

22. Heteroklasse 2 O, 2 N<sup>1</sup>).

## I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n}O_2N_2$ (z. B. Glyoxaldiisoxim [N-Derivate]) . . .	736	J. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ . . .	743
B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ . . .	739	K. Stammkerne $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ . . .	744
C. Stammkerne $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ . . .	740	L. Stammkerne $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ (z. B. Difurylchinoxalin) . . .	745
D. Stammkerne $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ (z. B. Benzfuroxan) . . .	740	M. Stammkerne $C_nH_{2n-24}O_2N_2$ . . .	745
E. Stammkerne $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ . . .	741	N. Stammkerne $C_nH_{2n-26}O_2N_2$ (z. B. Triphendiooxazin) . . .	746
F. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ . . .	742	O. Stammkerne $C_nH_{2n-28}O_2N_2$ . . .	748
G. Stammkerne $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ . . .	742	P. Stammkerne $C_nH_{2n-30}O_2N_2$ (z. B. Piperonyliden-bis-methylketol) . .	749
H. Stammkerne $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ (z. B. Phenyl-furyl-oxdiazol) . . .	742	Q. Stammkerne $C_nH_{2n-32}O_2N_2$ . . .	749
		R. Stammkerne $C_nH_{2n-40}O_2N_2$ . . .	750

## II. Oxy-Verbindungen.

Oxy-difuryl-dihydro-benzochinoxalin usw.	750
--	-----

## III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.		B. Dioxo-Verbindungen.	
1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3N_2$ 752		1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ 754	
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ ( $\alpha$ -Hydrazi-tetron-säure) . . .	752	2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_2$ (z. B. „Bis-methylisoxazolon“) . .	754
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ . . .	753	3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ 754	
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ . . .	753	4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ 755	
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ . . .	753	5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ (z. B. „Diacetantranil“) . . .	755
		6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ 756	
		7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4N_2$ 756	

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1.

	Seite		Seite
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4N_2$	756	C. Oxy-oxo-Verbindungen.	
9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_4N_2$	756	Anhydro - [hydrastonsäure - phenyl-	
10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_4N_2$	757	hydrazon] usw. . . . .	757

## IV. Carbonsäuren.

Difuryl-chinoxalin-carbonsäure usw. . . . .	758
---	-----

## V. Amine.

Anhydro-[methylhydrastein-phenylhydrazon] usw. . . . .	759
--	-----

## VI. Hydrazine.

Phenyl-phenylhydrazino-dithiodiazoloxyd . . . . .	760
---	-----

## VII. Azo-Verbindungen.

Benzolazo-phenyl-dithiodiazoloxyd usw. . . . .	760
--	-----

23. Heteroklasse 3 O, 2 N<sup>1</sup>).

## I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ (z. B. „Isosafrolazoxim“) . . . . .	761	B. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O_3N_2$ (z. B. Furfurin) . . . . .	763
---	-----	--	-----

## II. Oxy-Verbindungen.

„Diisonitrosoisomyristicinperoxyd“ usw. . . . .	765
---	-----

24. Heteroklasse 4 O, 2 N<sup>1</sup>).

## I. Stammkerne.

Dipiperonylpyrazin usw. . . . .	767
---------------------------------	-----

## II. Oxy-Verbindungen.

Bis-hydrokotarnin usw. . . . .	768
--------------------------------	-----

## III. Oxo-Verbindungen.

Bis-methylenedioxyphenyl-imidazoloxon usw. . . . .	770
--	-----

25. Heteroklasse 6 O, 2 N<sup>1</sup>).

„Hexamethylentriperoxyddiamin“ usw. . . . .	771
---	-----

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1.

26. Heteroklasse 1 O, 3 N<sup>1)</sup>.

## I. Stammkerne.

	Seite		Seite
A. Stammkerne $C_nH_{2n-1}ON_3$ (z. B. „Leukazon“) . . . . .	772	F. Stammkerne $C_nH_{2n-15}ON_3$ . . . . .	777
B. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON_3$ . . . . .	774	G. Stammkerne $C_nH_{2n-17}ON_3$ . . . . .	778
C. Stammkerne $C_nH_{2n-7}ON_3$ . . . . .	774	H. Stammkerne $C_nH_{2n-19}ON_3$ . . . . .	778
D. Stammkerne $C_nH_{2n-9}ON_3$ . . . . .	774	J. Stammkerne $C_nH_{2n-25}ON_3$ (z. B. „Triphenazinoxazin“) . . . . .	778
E. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON_3$ (z. B. Chinolinofurazan) . . . . .	777		

## II. Oxy-Verbindungen.

Oxy-endoxy-triazolin usw. . . . .	779
-----------------------------------	-----

## III. Oxo-Verbindungen.

<b>A. Monooxo-Verbindungen.</b>	<b>6. Monooxo-Verbindungen</b>
1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$ (z. B. Oxtiazolon [Derivate]) . . . . .	$C_nH_{2n-11}O_2N_3$ . . . . . 784
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N_3$ . . . . .	7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N_3$ (Chinolyloxidiazolon) . . . . .
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N_3$ . . . . .	784
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$ . . . . .	<b>B. Dioxo-Verbindungen.</b>
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N_3$ . . . . .	Äthenyluramil [Derivate] usw. . . . .
	785
	<b>C. Trioxo-Verbindungen.</b>
	Urosulfinsäure . . . . .
	786
	<b>D. Tetraoxo-Verbindungen.</b>
	Kaffolid [Derivate] . . . . .
	786

## IV. Carbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ . . . . .	787	3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N_3$ . . . . .	788
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N_3$ (Furyltriazolcarbonsäure [Derivate]) . . . . .	788	4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_3N_3$ . . . . .	788

27. Heteroklasse 2 O, 3 N<sup>1)</sup>

## I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}O_2N_3$ . . . . .	789	D. Stammkerne $C_nH_{2n-15}O_2N_3$ . . . . .	790
B. Stammkerne $C_nH_{2n-11}O_2N_3$ (Difuryltriazolin) . . . . .	789	E. Stammkerne $C_nH_{2n-19}O_2N_3$ . . . . .	790
C. Stammkerne $C_nH_{2n-13}O_2N_3$ (Difuryltriazol) . . . . .	789	F. Stammkerne $C_nH_{2n-21}O_2N_3$ . . . . .	790

## II. Oxo-Verbindungen.

Oxo-difuryl-dihydrotriazin . . . . .	790
--------------------------------------	-----

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

**28. Heteroklasse 3 O, 3 N<sup>1</sup>).**

Triazintrioxyd usw. . . . .	Seite 791
-----------------------------	--------------

**29. Heteroklasse 4 O, 3 N<sup>1</sup>).****I. Stammkerne.**

Bis-methylenedioxyphenyl-triazol usw. . . . .	792
---	-----

**II. Oxy-Verbindungen.**

Oxy-bis-[methylenedioxy-phenyl]-triazin usw. . . . .	792
--	-----

**III. Oxo-Verbindungen.**

Oxo-bis-[methylenedioxy-phenyl]-tetrahydrotriazin usw. . . . .	792
--	-----

**30. Heteroklasse 6 O, 3 N<sup>1</sup>).**

„Tripiperonylcyanidin“ . . . . .	793
----------------------------------	-----

**31. Heteroklasse 1 O, 4 N<sup>1</sup>).****I. Stammkerne.**

A. Stammkerne $C_nH_{2n-4}ON_4$ . . . . .	794	C. Stammkerne $C_nH_{2n-8}ON_4$ . . . . .	794
B. Stammkerne $C_nH_{2n-6}ON_4$ (5- $\alpha$ -Furyl-tetrazol). . . . .	794	D. Stammkerne $C_nH_{2n-22}ON_4$ . . . . .	796
		E. Stammkerne $C_nH_{2n-48}ON_4$ . . . . .	796

**II. Oxo-Verbindungen.**

<b>A. Monooxo-Verbindungen.</b>		<b>C. Trioxo-Verbindungen.</b>	
Oxo-methyl-dihydro-triazinooxazol usw. . . . .	796	Anhydrid der 7.9-Bis-oxymethyl- harnsäure . . . . .	798
<b>B. Dioxo-Verbindungen.</b>		<b>D. Tetraoxo-Verbindungen.</b>	
Anhydro-[ureido-dihydro-oxdiazin- carbonsäure] usw. . . . .	797	Dioxo-tetrahydro-dipyrazolophthal- säure-anhydrid . . . . .	798

**III. Carbonsäuren.**

Oxo-carbonsäure $C_{17}H_{18}O_{11}N_4$ . . . . .	798
---	-----

**32. Heteroklasse 2 O, 4 N<sup>1</sup>).****I. Stammkerne.**

A. Stammkerne $C_nH_{2n-2}O_2N_4$ (Di- äthyliden-oxalsäurebisamidoxim) 799	C. Stammkerne $C_nH_{2n-8}O_2N_4$ . . . . .	800
B. Stammkerne $C_nH_{2n-6}O_2N_4$ (z. B. Diäthenyl-oxalsäurebisamidoxim) 799	D. Stammkerne $C_nH_{2n-10}O_2N_4$ (z. B. Difurazanobenzol) . . . . .	800
	E. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O_2N_4$ . . . . .	801

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1).

	Seite		Seite
F. Stammkerne $C_nH_{2n-14}O_2N_4$ (z. B. Difuryltetrazin) . . . . .	801	H. Stammkerne $C_nH_{2n-22}O_2N_4$ (z. B. Dibenzenyl-oxalsäurebisamid-oxim). . . . .	802
G. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O_2N_4$ . . . . .	802	J. Stammkerne $C_nH_{2n-30}O_2N_4$ . . . . .	803

## II. Oxo-Verbindungen.

A. Dioxo-Verbindungen.		2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_4$	804
1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_4$ (z. B. Methylen-bis-oxdiazolon [Derivat]) . . . . .	803	3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_4$	804
		B. Oxy-oxo-Verbindungen.	
		Oxy-bis-[oxo-oxdiazoliny]l-äthan usw. . . . .	804

## III. Carbonsäuren.

Bis-carboxyäthyl-bis-oxdiazolyl . . . . .	804
---	-----

## 33. Heteroklasse 1 O, 5 N<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON_5$ . . . . .	805	D. Stammkerne $C_nH_{2n-21}ON_5$ . . . . .	806
B. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON_5$ . . . . .	805	E. Stammkerne $C_nH_{2n-47}ON_5$ (Di-benzo-dichinoxalinophenoxazin) . . . . .	807
C. Stammkerne $C_nH_{2n-15}ON_5$ . . . . .	806		

### II. Oxy-Verbindungen.

Methyl-[oxyphenyl-triazolyl]-oxdiazol usw. . . . .	807
--	-----

## 34. Heteroklasse 1 O, 6 N<sup>1)</sup>.

Dipyrimidylfuran usw. . . . .	808
-------------------------------	-----

## 35. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff und Phosphor<sup>1)</sup>.

p-Tolylphosphinsäure-o-phenylenester usw. . . . .	809
---	-----

## 36. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff und Phosphor<sup>1)</sup>.

„Thiophenoxylphenphosphazin“ usw. . . . .	810
---	-----

## 37. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor<sup>1)</sup>.

„Benzoylphenylhydrazidophosphorsäurelacton“ usw. . . . .	810
--	-----

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

### 38. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff und Arsen <sup>1)</sup>).

	Seite
Phenylarsinigsäure-o-phenylenester usw. . . . .	811

### 39. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Quecksilber.

Verbindung $C_6H_5ON_2Hg_2$ . . . . .	811
---------------------------------------	-----

### 40. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff und Quecksilber <sup>1)</sup>).

„Quecksilberdiäthylenoxyd“ usw. . . . .	811
---	-----

### 41. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Jod.

Diphenylenjodoniumhydroxyd usw. . . . .	812
---	-----

### 42. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff und Jod.

Azin des Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyds usw. . . . .	812
---	-----

---

Alphabetisches Register für Bd. XXVII . . . . .	813
Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze . . . . .	869

---

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

## Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
<i>A.</i>	LIEBIGs Annalen der Chemie
<i>A. ch.</i>	Annales de Chimie et de Physique
<i>Am.</i>	American Chemical Journal
<i>Am. Soc.</i>	Journal of the American Chemical Society
<i>Ann. Phys.</i>	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN- DRUDE-WIEN und PLANCK)
<i>Ar.</i>	Archiv für Pharmazie
<i>Ar. Pth.</i>	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
<i>Bio. Z.</i>	Biochemische Zeitschrift
<i>Bl.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France
<i>B. Ph. P.</i>	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt
<i>Chem. N.</i>	Chemical News
<i>Ch. I.</i>	Chemische Industrie
<i>Ch. Z.</i>	Chemiker-Zeitung
<i>C. r.</i>	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
<i>D. R. P.</i>	Patentschrift des Deutschen Reiches
<i>El. Ch. Z.</i>	Elektrochemische Zeitschrift
<i>Fr.</i>	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)
<i>G.</i>	Gazzetta Chimica Italiana
<i>H.</i>	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
<i>J.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
<i>J. pr.</i>	Journal für praktische Chemie
<i>L. V. St.</i>	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie
<i>Öf. Fi.</i>	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
<i>Öf. Sv.</i>	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
<i>P. C. H.</i>	Pharmazeutische Zentralhalle
<i>Ph. Ch.</i>	Zeitschrift für Physikalische Chemie
<i>R.</i>	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
<i>R. A. L.</i>	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
<i>Soc.</i>	Journal of the Chemical Society of London
<i>Z.</i>	Zeitschrift für Chemie
<i>Z. ang. Ch.</i>	Zeitschrift für Angewandte Chemie
<i>Z. anorg. Ch.</i>	Zeitschrift für Anorganische Chemie
<i>Z. Biol.</i>	Zeitschrift für Biologie
<i>Z. El. Ch.</i>	Zeitschrift für Elektrochemie
<i>Z. Kr.</i>	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
<i>℞.</i>	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

# Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
<i>Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.</i>	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
<i>Act. chem. Fenn.</i>	Acta Chemica Fennica
<i>Akad. Amsterdam Versl.</i>	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeling
<i>Am. J. Pharm.</i>	American Journal of Pharmacy
<i>Am. J. Physiol.</i>	American Journal of Physiology
<i>Am. J. Sci.</i>	American Journal of Science
<i>An. Españ.</i>	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
<i>Ann. Acad. Sci. Fenn.</i>	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di Chimica applicata
<i>Ann. Physique</i>	Annales de Physique
<i>Ann. scient. Jassy</i>	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
<i>Anz. Krakau. Akad.</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
<i>Apoth. Ztg.</i>	Apotheker-Zeitung
<i>Arb. Gesundh.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
<i>Arch. Anat. Physiol.</i> (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
<i>Arch. Farm. experim.</i>	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene
<i>Arch. Sci. phys. nat.</i> Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
<i>Ark. Kem. Min.</i>	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
<i>Atti Accad. Torino</i>	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
<i>Ber. Dtsch. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
<i>Ber. Heidelberg Akad.</i>	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
<i>Berl. Klin. Wchschr.</i>	Berliner Klinische Wochenschrift
<i>Biochem. J.</i>	Biochemical Journal
<i>Bl. Acad. Belg.</i>	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
<i>Bl. Assoc. Chimistes de</i> <i>Sucr. et Dist.</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
<i>Bl. Sciences Pharmacol.</i>	Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
<i>Bl. Soc. Natural.</i> Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
<i>Boll. chim. farm.</i>	Bolletino chimico-farmaceutico
<i>Brennstoffchemie</i>	Brennstoff-Chemie
<i>Bulet.</i>	Buletinul Societatii de Stiinta din Bucuresti
<i>Bull. Bur. Mines</i>	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
<i>Carnegie Inst. Publ.</i>	Carnegie Institution of Washington, Publications
<i>C. Bakt. Parasitenk.</i>	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
<i>C. Bioch. Bioph.</i>	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
<i>Chemische Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>Chem. met. Eng.</i>	Chemical and Metallurgical Engineering
<i>Chem. Umschau a. d.</i> <i>Geb. d. Fette usw.</i>	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
<i>Chem. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>C.r. Trav. Lab. Carlsberg</i>	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg



Abkürzung	Titel
<i>D.</i> <i>Danske Videnskab.</i> <i>Selskab</i>	DINGLER <sup>1</sup> Polytechnisches Journal Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
<i>Dtsch. med. Wchschr.</i> <i>Färber-Ztg.</i>	Deutsche medizinische Wochenschrift Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
<i>Farbenztg.</i> <i>Finska Kemistsamfundets Medd.</i>	Farben-Zeitung Finska Kemistsamfundets Meddelanden
<i>Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.</i> <i>Frdl.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie FRIEDLAENDER <sup>1</sup> Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
<i>Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle</i> <i>Gildem.-Hoffm.<sup>1</sup>)</i>	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
<i>Giorn. Farm. Chim. Gm.</i>	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini L. GMELIN <sup>1</sup> Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
<i>Groth, Ch. Kr.</i>	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
<i>Helv.</i> <i>J. biol. Chem.</i> <i>J. Chim. phys.</i> <i>J. Franklin Inst.</i> <i>J. Gasbel.</i>	Helvetica Chimica Acta Journal of Biological Chemistry Journal de Chimie physique Journal of the Franklin Institute Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
<i>J. ind. eng. Chem.</i> <i>J. Inst. Brewing</i> <i>J. Landw.</i> <i>J. Pharmacol. exp. Ther.</i> <i>J. Pharm. Chim.</i> <i>J. phys. Chem.</i> <i>J. Physiology</i> <i>J. Soc. chem. Ind.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry Journal of the Institute of Brewing Journal für Landwirtschaft Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics Journal de Pharmacie et de Chimie Journal of Physical Chemistry Journal of Physiology Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
<i>J. Th.</i> <i>J. Washington Acad.</i> <i>Kali</i> <i>Klin. Wchschr.</i> <i>Koll. Beih.</i> <i>Koll. Z.</i> <i>Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.</i> <i>Midl. Drug. Pharm. Rev.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie Journal of the Washington Academy of Sciences Kali Klinische Wochenschrift Kolloidchemische Beihefte Kolloid-Zeitschrift Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society Midland Druggist and pharmaceutical Review
<i>Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.</i> <i>Monit. scient.</i> <i>Münch. med. Wchschr.</i> <i>Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje</i> <i>Naturwiss.</i> <i>Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.</i>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene Moniteur Scientifique Münchener medizinische Wochenschrift Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje Naturwissenschaften Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft

<sup>1</sup>) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
<i>Petroleum</i>	Petroleum
<i>Pflügers Arch. Physiol.</i>	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
<i>Pharm. J.</i>	Pharmaceutical Journal (London)
<i>Pharm. Post</i>	Pharmazeutische Post
<i>Philippine J. Sci.</i>	Philippine Journal of Science
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine and Journal of Science
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Photographic J.</i>	The Photographic Journal (London)
<i>Phys. Rev.</i>	Physical Review
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift
<i>Pr. Cambridge Soc.</i>	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society (London)
<i>Pr. Imp. Acad. Tokyo</i>	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
<i>Pr. Roy. Irish Acad.</i>	Proceedings of the Royal Irish Academy
<i>Pr. Roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society (London)
<i>Pr. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
<i>Schimmel &amp; Co. Ber.</i>	Berichte von SCHIMMEL & Co.
<i>Schultz, Tab.<sup>1)</sup></i>	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
<i>Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
<i>Skand. Arch. Physiol.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie
<i>Svensk Kemisk Tidskr.</i>	Svensk Kemisk Tidskrift
<i>Therapeut. Monatsh.</i>	Therapeutische Halbmonatshefte
<i>Trans. New Zealand Inst.</i>	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
<i>Z. Ch. Ind. Koll.</i>	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (seit 1913: Kolloid-Zeitschrift)
<i>Z. Dtsh. Öl- u. Fettind.</i>	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
<i>Z. exp. Path. Ther.</i>	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
<i>Z. ges. Naturw.</i>	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
<i>Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. Nahr.-Genußm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
<i>Z. öffentl. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. wiss. Mikr.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
<i>Z. wiss. Phot.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
<i>Z. Zuckerind. Böhmen</i>	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der tschechoslowakischen Republik)

<sup>1)</sup> Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

## Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.	= linear
ac.	= alicyclisch	m.	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol	= Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
akt.	= aktiv	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
alkal.	= alkalisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkoh.	= alkoholisch	ms-	= meso-
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
Anm.	= Anmerkung	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt. akt.	= optisch aktiv
At.-Gew.	= Atomgewicht	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
Aufl.	= Auflage	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Soda-fabrik	%	= Prozent
Bd.	= Band	%ig	= prozentig
ber.	= berechnet	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	RV	= Reduktionsvermögen
ca.	= circa	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D <sup>4</sup>	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s. a.	= siehe auch
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielekt.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
E	= Erstarrungspunkt	spezif.	= spezifisch
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.	= geminal	s. u.	= siehe unten
Hptw.	= Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer <sup>1)</sup>
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korr.	= korrigiert	tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp <sub>750</sub>	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

<sup>1)</sup> Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

## Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$	$\lambda$	$\mu$	$\nu$	$\xi$	$\omicron$	$\pi$	$\rho$	$\sigma$	$\tau$	$\upsilon$	$\varphi$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

# Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m <sup>2</sup> , cm <sup>2</sup> , mm <sup>2</sup>	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m <sup>3</sup> , cm <sup>3</sup> , mm <sup>3</sup>	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gem/sec <sup>2</sup>
megadyn	=	10 <sup>6</sup> dyn
bar	=	dyn/cm <sup>2</sup>
megabar	=	10 <sup>6</sup> bar
Å	=	10 <sup>-7</sup> mm
mμ	=	10 <sup>-4</sup> mm
μ	=	10 <sup>-3</sup> mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule



# DRITTE ABTEILUNG.

## HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

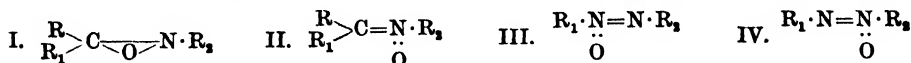
(FORTSETZUNG.)

### 17. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 O, 1 N)<sup>1)</sup>.

#### I. Stammkerne.

##### A. Stammkerne C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>ON.

Für die hierhergehörigen N-Derivate der sog. **Isoxime** wurde neben der cyclischen Formel I (vgl. BECKMANN, *B.* **22**, 1534, 1597; **23**, 1681; GOLDSCHMIDT und Mitarbeiter, *B.* **23**, 2163, 2172; **25**, 2576; WERNER, *B.* **23**, 2339; DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 574; **79**, 628) schon frühzeitig die acyclische „Nitron“-Formel II<sup>2)</sup> diskutiert (AUWERS, V. MEYER,

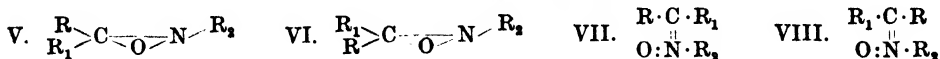


*B.* **22**, 720; FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 244; ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1). Die Nitronformel wurde in neuerer Zeit namentlich von ANGELI und seinen Schülern (ANG., ALESSANDRI, PEGNA, *R. A. L.* [5] **19** I [1910], 652; AL., *R. A. L.* [5] **19** II [1910], 122; ANG., AL., AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I [1911], 548; ANG., *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 292; AL., *G.* **51** I [1921], 75; **52** I [1922], 193) sowie von BRADY (*Soc.* **105** [1914], 2104) befürwortet. Auch Anlagerungsreaktionen (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2** [1919], 556; vgl. indessen LINDEMANN, TSCHANG, *B.* **60** [1927], 1725 Anm. 4) und spektrochemische Argumente (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57** [1924], 451; vgl. indessen L., TSCH.) wurden zugunsten der Nitronformel gedeutet. Obwohl unzweideutige Beweise für die heute allgemein angenommene Formel II noch nicht erbracht sind, spricht die Analogie zu den Azoxy-Verbindungen doch sehr für ihre Richtigkeit. Für die Azoxy-Verbindungen ist durch die Untersuchungen von ANGELI die Existenz isomerer Formen bewiesen, deren Beziehungen am besten durch die Formeln III und IV gedeutet werden (vgl. EUGEN MÜLLER, *Die Azoxyverbindungen* [Stuttgart 1936]). Das Auftreten diastereoisomerer Isoxim-Derivate,

<sup>1)</sup> Verbindungen, die Schwefel, Selen oder Tellur als Ringglieder enthalten, sind den entsprechenden Sauerstoff-Verbindungen systematisch zugeordnet. Vgl. Bd. I, S. 3, § 5.

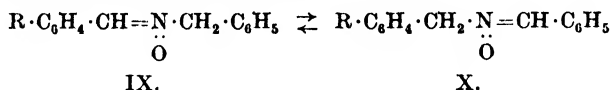
<sup>2)</sup> Zur Bezeichnung „Nitron“ vgl. a. ATACK, *Soc.* **119** [1921], 1177.

das schon von WERNER (*B.* 23, 2339) vorausgesagt war, ist sowohl mit der Ringformel (V—VI) als auch mit der Nitronformel (VII—VIII) vereinbar. Experimentell bewiesen wurde die Existenz zweier isomerer N-Derivate durch SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51 [1918], 933 (vgl. a. ATACK, *Soc.* 119 [1921], 1183) und BRADY, MEHTA, *Soc.* 125 [1925], 2297 (vgl. SUTTON,



TAYLOR, *Soc.* 1931, 2190). Eine Spaltung in optische Antipoden ist von SCHEIBER, *B.* 44 [1911], 761 und LINDEMANN, TSCHANG, *B.* 60 [1927], 1725 ohne Erfolg versucht worden. Doch würde auch eine gelungene Spaltung keine Entscheidung zwischen Ringformel und Nitronformel gestatten, da es nicht von vornherein sicher ist, ob Verbindungen vom Typus der Formeln VII und VIII ebene Konfiguration besitzen. Die Existenz der ähnlich gebauten optisch-aktiven Salze von aci-Nitroverbindungen (KUHN, ALBRECHT, *B.* 60 [1927], 1297; vgl. DUNKEL, *Ph. Ch.* B 10 [1930], 448; SHRINER, YOUNG, *Am. Soc.* 52 [1930], 3332; THURSTON, SH., *Am. Soc.* 57 [1935], 2163; MILLS, *British Association for the Advancement of Science, Report* 1932, 41; INGOLD, WILSON, *Soc.* 1934, 96; HSÜ, I., W., *Soc.* 1935, 1781) läßt eine Spaltbarkeit der Nitrone wenigstens prinzipiell möglich erscheinen. Die Möglichkeit einer Desmotropie zwischen Ringform und Nitronform ist von STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* 2, 563 diskutiert worden (vgl. dagegen ALESSANDRI, *G.* 51 [1921], 78 Anm.).

Bei unsymmetrisch substituierten Benzylisobenzaldoximen ist eine durch Natrium-äthylat katalysierbare Gleichgewichtsreaktion



beobachtet worden (BEHREND, *A.* 265, 238; NEUBAUER, *A.* 298, 187; WEGENER, *A.* 314, 231; vgl. INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1929, 1202; HSÜ, I., WILSON, *Soc.* 1935, 1781). Bei diesen Umlagerungen sind mehrfach Verbindungen erhalten worden, die als additionelle Verbindungen (IX + X) gedeutet werden. Sie sind durch Krystallisation nicht zerlegbar, zeigen in Eisessig einfaches Molekulargewicht und verdienen eine genauere Untersuchung.

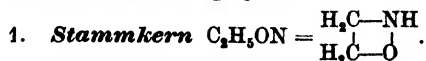
### 1. Isoformaldoxim, Formisoaldoxim $\text{CH}_3\text{ON} = \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{NH}$ .

**N-Benzyl-isoformaldoxim**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON} = \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{H}_2\text{C} : \text{N}(:\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (BECKMANN, *J. pr.* [2] 56, 74). — *B.* Aus  $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin durch Einw. von Formaldehyd in alkoholisch-ätherischer Lösung (BE.). — Krystalle (aus Alkohol). *F.* 116°.

**N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-isoformaldoxim**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$  bzw.  $\text{H}_2\text{C} : \text{N}(:\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ . Zur Konstitution vgl.

S. 1. — *B.* Aus  $\beta$ -Naphthol beim Behandeln mit Formaldehyd und Hydroxylamin in schwach saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung (BETTI, *G.* 36 I, 389). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Chloroform). *F.* 149° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Ligroin; löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Die alkoh. Lösung liefert bei mehrwöchigem Stehen im Dunkeln, schneller beim Kochen N.N-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 38). Liefert bei der Reduktion mit Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure unterhalb 40° [2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-amin, in der Siedehitze Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-methyl]-amin (B., *G.* 36 I, 396, 399). Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure erhält man das Hydrochlorid des N.N-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamins, bei mehrtägigem Aufbewahren in 20%iger Natronlauge Methylen-di- $\beta$ -naphthol und N.N-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamin. Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid N-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-isoformaldoxim. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung entsteht das Dibenzoylderivat des N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamins (Bd. XV, S. 38). — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung.

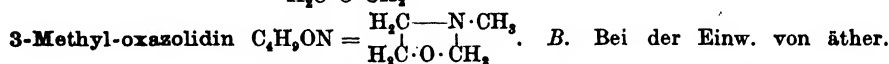
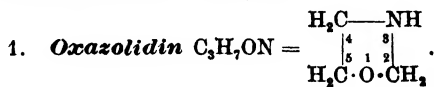
**N-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-isoformaldoxim**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{C} : \text{N}(:\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus der vorangehenden Verbindung mit kurzem Kochen mit Acetanhydrid (BETTI, *G.* 36 I, 392). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 130°. Unlöslich in verd. Natronlauge.

2. Stammkerne  $C_2H_5ON$ .

Sultam der  $\beta$ -Amino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Anhydrotaurin („Äthansulfonimid“)  $C_2H_5O_2NS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ H_2C-SO_2 \end{array}$ ). B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte ätherische Lösung von  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure-chlorid (JAMES, *J. pr.* [2] 34, 350). Aus Äthan- $\alpha$ , $\beta$ -bis-[sulfonsäurechlorid] beim Behandeln mit Ammoniak (KÖHLER, *Am.* 19, 744). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 88° (Ko.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther (JA.; Ko.). —  $Hg(C_2H_4O_2NS)_2$ . Amorph (JA.).

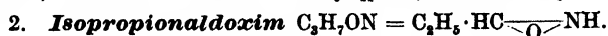
2. *Isoacetaldoxim*, *Acetisoaldoxim*  $C_2H_5ON = CH_3 \cdot HC \searrow O \nearrow NH$ . Vgl. Acetaldoxim, Bd. I, S. 608.

N-Methyl-isoacetaldoxim  $C_2H_5ON = CH_3 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot CH : N(O) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Entsteht als additionelle Verbindung mit Natriumjodid neben O-Methyl-acetaldoxim (Bd. I, S. 609), wenn man Methyljodid auf Acetaldoxim in Natriummethylat-Lösung erst bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad einwirken läßt (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 79, 635). — Die additionelle Verbindung mit Natriumjodid liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Acetaldehyd und Methylamin; bei der Reduktion der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam in Gegenwart von wenig Eisessig entsteht Methyl-äthylamin. Gibt bei der Hydrolyse Acetaldehyd und  $\beta$ -Methyl-hydroxylamin. —  $2C_2H_5ON + NaI$ . Hygroskopische Nadeln (aus Methanol). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Methanol.

3. Stammkerne  $C_3H_7ON$ .

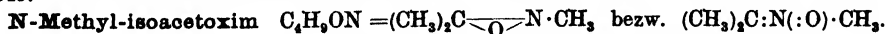
Formaldehyd-Lösung auf Methyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin in Gegenwart von Kaliumcarbonat (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3488). — Kp<sub>760</sub>: 100°. — Pikrat  $C_4H_9ON + C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelb. F: 152°.

3-Phenyl-thiazolidin  $C_9H_{11}NS = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ H_2C-S \cdot CH_2 \end{array}$ . B. Bei der Reduktion von 3-Phenylthiothiazolidon-(2) (Syst. No. 4271) mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure in der Wärme (FOERSTER, *B.* 21, 1871). — Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. —  $2C_9H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ .



N-Benzyl-isopropionaldoxim  $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus  $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin durch Einw. von Propionaldehyd in Äther (BECKMANN, GÖTZE, *J. pr.* [2] 56, 74). — Krystallinisches Pulver. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

3. *Isoacetoxim*, *Acetonisoxim*  $C_3H_7ON = (CH_3)_2C \searrow O \nearrow NH$ . Vgl. Acetoxim, Bd. I, S. 649.



Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Das Perjodid entsteht beim Erhitzen von Acetonoxim mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 577). Entsteht neben O-Methyl-acetoxim (Bd. I, S. 650) i. s. additionelle Verbindung mit Natriumjodid bei der Einw. von Methyljodid auf Acetonoxim in Natriummethylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (DU., GOV., *Soc.* 79, 630). — Liefert bei der Reduktion mit siedender Jodwasserstoffsäure oder mit Zinkstaub und verd. Salzsäure Aceton und Methylamin, bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig Methylisopropylamin

<sup>1)</sup> Die früher so aufgefaßte Verbindung muß als Äthylensulfonsäureamid  $CH_3 \cdot CH \cdot SO_2 \cdot NH_2$  formuliert werden (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* 121 [1922], 120, 125). — Damit wird auch die Tatsache verständlich, daß die obige Verbindung nicht zu Taurin aufgespalten werden kann.



(Du., Gov., Soc. 71, 578; 79, 632, 640). Beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren erhält man  $\beta$ -Methyl-hydroxylamin und Aceton (Du., Gov., Soc. 79, 632). —  $2C_4H_9ON + 2HI + I$  (Du., Gov., Soc. 71, 577; Soc. 79, 632). Rote Krystalle mit grünem Reflex (aus Chloroform oder Methanol + Äther). —  $C_4H_9ON + NaI$ . Hygroskopische Krystalle (aus Methanol). F: 206° (Zers.) (Du., Gov., Soc. 79, 632). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther.

**N-Äthyl-isoacetoxim**  $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5$  bzw.  $(CH_3)_2C:N(O) \cdot C_2H_5$ .

Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Die additionelle Verbindung mit Natriumjodid (s. u.) entsteht neben O-Äthyl-acetoxim (Bd. I, S. 650) bei der Einw. von Äthyljodid auf Acetoxim in Natriummethylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 79, 633; vgl. Du., Gov., Soc. 71, 579). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure Äthylamin, bei der Hydrolyse  $\beta$ -Äthyl-hydroxylamin und Aceton (Du., Gov., Soc. 79, 634; vgl. Du., Gov., Soc. 71, 579). —  $C_4H_{11}ON + NaI$ . Hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Du., Gov., Soc. 79, 634).

**N-Phenyl-isoacetoxim**  $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der früher diese Formel und Konstitution zugeschrieben wurde, ist als dimolekular erkannt und in Bd. XV, S. 6 als Verbindung  $C_{18}H_{22}O_2N_2$  abgehandelt worden.

**N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-isoacetoxim**  
 $C_{11}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$  bzw.

$(CH_3)_2C:N(O) \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) und Aceton in Petroläther in Gegenwart von wenig Salzsäure beim Einengen auf dem Wasserbad (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2251). — Stark lichtbrechende Tafeln (aus Alkohol). Triklin (HENZ, B. 40, 2251). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 195,5° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Chloroform und heißem Aceton, ziemlich leicht in heißem Benzol, ziemlich schwer in heißem Wasser, schwer in siedendem Äther. — Wird von verd. Mineralsäuren oder bei der Einw. von p-Nitro-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure in die Komponenten zerlegt. Beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung entsteht N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194). Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in kalter sodaalkalischer Lösung ein Dibenzoylderivat (s. u.). Bei der Einw. von o- oder p-Nitro-benzoldiazoniumnitrat-Lösung unter Eiskühlung erhält man die entsprechenden Verbindungen  $C_{28}H_{39}O_8N_7$  (s. u.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst nach längerem Stehenlassen. Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid vorübergehend eine gelbe Färbung.

Verbindung  $C_{28}H_{39}O_8N_7$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von o-Nitro-benzoldiazoniumnitrat in wäßr. Lösung bei starker Kühlung (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2254). — Amorph. Löslich in Alkaliläugen mit tief carminroter Farbe. — Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid dunkelgrün gefärbt und scheidet auf Zusatz von Kupferacetat braune Flocken ab.

Verbindung  $C_{28}H_{39}O_8N_7$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung durch Einw. von p-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2253). — Citronengelbe Flocken (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 150°. Löslich in Natronlauge mit himbeerroter Farbe. — Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid tief grün gefärbt und scheidet auf Zusatz von Kupferacetat braune Flocken ab.

**Dibenzoylderivat**  $C_{28}H_{39}O_8N_7 =$

$(CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$  bzw.

$(CH_3)_2C:N(O) \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-isoacetoxim bei der Einw. von Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung unter Kühlung (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2253). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145–146°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Benzol und kaltem Aceton, leicht in heißem Ligroin; unlöslich in Alkaliläugen.

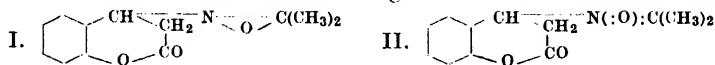
**N-Benzoyl-isoacetoxim**  $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $(CH_3)_2C:N(O) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (SCHMIDT, B. 31, 3229). — B. Neben O-Benzoyl-acetoxim bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine äther. Suspension von überschüssigem Natrium-acetoxim unter Kühlung (SCHMIDT, B. 31, 3227). — Hellgelbes, leicht bewegliches Öl. Unbegrenzt mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. 100 g Petroläther (Kp: 50–60°) lösen bei 20° 6,58 g.  $d_4^{20}$ : 1,0981.  $n_D^{20}$ : 1,5279. — Lagert sich schon bei Zimmertemperatur, rascher in der

Wärme oder bei Einw. von verd. Säuren oder Alkalien in O-Benzoyl-acetoxim um. Beim Behandeln mit kalter rauchender Salzsäure wird Benzoesäure abgespalten. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rotviolette Färbung.

**N-Aminoformyl-isoacetoxim, Isoacetoxim-N-carbonsäureamid**, „Aceton-carbamidoxim“  $C_4H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \end{smallmatrix} N \cdot CO \cdot NH_2$  bezw.  $(CH_3)_2C:N(O):CO \cdot NH_2$ .

Zur Konstitution vgl. S. 1. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 61, 64). — *B.* Aus dem Hydrochlorid des Isooxyharnstoffs bei gelindem Erwärmen mit Aceton (Co., *A. ch.* [8] **13**, 59, 63). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 118° bis 119° (Co., *A. ch.* [8] **13**, 60). 100 g Wasser lösen bei 16—17° 6.2 g, 100 g Alkohol ca. 10 g; löslich in Aceton und heißem Benzol, ziemlich schwer löslich in Essigester, schwer in Äther (Co., *A. ch.* [8] **13**, 60). Mol.-Refr. in Wasser und Eisessig: Co., *A. ch.* [8] **13**, 92. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und Alkohol Isopropylharnstoff (Co., *A. ch.* [8] **13**, 65). Wird durch verd. Salzsäure in Aceton und Isooxyharnstoff gespalten (Co., *A. ch.* [8] **13**, 61). Beim Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge erhält man Kaliumcyanat und Acetoxim (Co., *A. ch.* [8] **13**, 67, 68). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf eine Lösung von Acetoncarbamidoxim entsteht N-Aminoformyl-isobenzaldoxim (S. 26) (Co., *A. ch.* [8] **13**, 64).

**N-[Dihydrocumarinyl-(4)]-isoacetoxim** („Acetonhydroxylaminocumarin“)  $C_{12}H_{13}O_3N$ , Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Hydr-



oxylamino- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionhydroxamsäure (Bd. XV, S. 59) mit Aceton in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **39** 1, 196). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 107°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Beim Abdampfen mit verd. Salzsäure entstehen Cumarin und Hydroxylaminhydrochlorid.

#### 4. Stammkerne $C_4H_8ON$ .

1. **Tetrahydro-1,4-oxazin, Morpholin**  $C_4H_8ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bis- $\beta$ -oxy-äthyl-amin (Bd. IV, S. 283) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° oder besser beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160—170° und nachfolgender Destillation des Reaktionsprodukts mit starker Alkalilauge (KNORR, *B.* **22**, 2084; **30**, 918; *A.* **301**, 1, 2; D. R. P. 95854; *C.* **1898** I, 813; *Frdl.* **5**, 809). Neben 4-Amino-morpholin beim Erhitzen von N.N-Bis- $\beta$ -oxy-äthyl-hydrazin mit Schwefelsäure (KNORR, BROWNSON, *B.* **35**, 4474). Beim Erhitzen von Bis- $\beta$ -phenoxy-äthyl-amin (Bd. VI, S. 172) mit Salzsäure auf 160° (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 120047; *C.* **1901** I, 1074; *Frdl.* **6**, 1158). Aus p-Toluolsulfonsäure-[( $\beta$ -oxy-äthyl)-( $\beta$ -phenoxy-äthyl)-amid] (Bd. XI, S. 106) oder aus p-Toluolsulfonsäure-[bis-( $\beta$ -naphthoxy-äthyl)-amid] (Bd. XI, S. 106) beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr auf 170° oder beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure (MA., CH., *B.* **34**, 1158; D. R. P. 120047; *C.* **1901** I, 1074; *Frdl.* **6**, 1158). Aus 4-[4-Nitroso-phenyl]-morpholin oder aus 4-[2,4-Dinitro-phenyl]-morpholin beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (MA., CH., D. R. P. 119785; *C.* **1901** I, 978; *Frdl.* **6**, 1158). Durch Erhitzen von 4-p-Toluolsulfonyl-morpholin mit 25%iger Salzsäure im Rohr auf 170° (SAND, *B.* **34**, 2908). — Leicht bewegliches, hygroskopisches Öl von piperidin-ähnlichem Geruch.  $Kp_{760}$ : 128° (korr.) (KN., *A.* **301**, 3). Flüchtigt mit Äther- oder Wasserdampf (KN., *A.* **301**, 3).  $D_n^{20}$ : 1,0007;  $n_D^{20}$ : 1,4540 (KN., *A.* **301**, 3). Mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar (KN., *A.* **301**, 3). Reagiert stark alkalisch (KN., *A.* **301**, 3). — Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° entsteht 4,4-Dimethyl-morpholinumjodid (KN., *A.* **301**, 8; KN., MATTHES, *B.* **32**, 738). Gibt mit Jod-Kaliumjodid, Quecksilberchlorid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure oder Tannin in wäbr. Lösung charakteristische Niederschläge (KN., *A.* **301**, 5, 18). —  $C_4H_8ON + HCl$ . Krystalle. Schmilzt unter vorhergehender Zersetzung bei ca. 174—177° (KN., *A.* **301**, 4); schmilzt ohne Zersetzung bei 175—176° (SAND). Leicht löslich in Wasser (KN.). —  $2C_4H_8ON + CO_2$  (vielleicht carbamidsaures Salz  $C_4H_8ON \cdot CO_2H + C_4H_8ON$ ?). *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Morpholin in Äther (KN., *A.* **301**, 4). Krystallinischer Niederschlag. Leicht flüchtig. —  $C_4H_8ON + HCl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Wasser). *F.*: 240° (Zers.) (KN., *A.* **301**, 4). —  $2C_4H_8ON + 2HCl + PtCl_6$ . Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 210° (Zers.) (KN., *A.* **301**, 4); zersetzt sich bei 208° (SAND). Ziemlich leicht löslich in Wasser (KN.). — Pikrat  $C_4H_8ON + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Alkohol). *F.*: ca. 145—147° (KN., *A.* **301**, 5), 146—148° (SAND). Ziemlich schwer löslich in Wasser (KN.). — Pikrolonat  $C_4H_8ON + C_{10}H_8O_8N_4$ . Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 255° (KN., *A.* **301**, 5). Schwer löslich in Wasser.

**4-Methyl-morpholin**  $C_5H_{11}ON = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt Methyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 284) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $160^\circ$  (KN., B. 22, 2090) oder mit 70%iger Schwefelsäure auf  $160^\circ$  (KN., A. 301, 10; D. R. P. 95854; C. 1898 I, 813; *Frdl.* 5, 809), übersättigt mit Alkalilauge und destilliert mit Wasserdampf. Aus [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther bei der Einw. von wäbrig-alkoholischer Methylamin-Lösung bei  $100^\circ$  und nachfolgendem Erhitzen des entstandenen, nicht näher beschriebenen Methyl-bis-[ $\beta$ -phenoxy-äthyl]-amins mit konz. Salzsäure auf  $160^\circ$  (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 120047; C. 1901 I, 1074; *Frdl.* 6, 1158). — Leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch.  $Kp_{750}$ :  $115-116^\circ$  (korr.) (KN., A. 301, 11). Mit Wasser- oder Ätherdampf flüchtig (KN., A. 301, 11). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (KN., B. 22, 2091; A. 301, 11).  $D_4^{20}$ : 0,9051;  $n_D^{20}$ : 1,4332 (KN., A. 301, 11, 17). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Ammoniumjodid auf  $240^\circ$  entsteht Morpholin (KN., A. 301, 11). Bei der Einw. von Methyljodid in Äther entsteht 4,4-Dimethyl-morpholiniumjodid (KN., B. 22, 2091; A. 301, 13; KN., MATTHES, B. 32, 738). — Gibt mit Kaliumwismutjodid und Tannin-Lösung charakteristische Niederschläge (KN., A. 301, 12, 18). —  $C_5H_{11}ON + HCl$ . Prismen (aus Alkohol). F:  $205^\circ$  (KN., B. 22, 2091). —  $C_5H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F:  $183^\circ$  (KN., B. 22, 2091; A. 301, 13). Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Blaßrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei  $199^\circ$  (KN., B. 22, 2091; A. 301, 13). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_5H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. F:  $225-226^\circ$  (KN., A. 301, 12). Fast unlöslich in Alkohol und Äther.

**4,4-Dimethyl-morpholiniumhydroxyd**  $C_6H_{16}O_2N = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Morpholin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf  $100^\circ$  (KNORR, A. 301, 8; KN., MATTHES, B. 32, 738). Entsteht auch beim Vermischen äther. Lösungen von 4-Methyl-morpholin und Methyljodid (KN., B. 22, 2091; A. 301, 13; KN., MA., B. 32, 738). — Die aus dem Jodid durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd erhaltene freie Base zerfällt beim Eindampfen ihrer wäbr. Lösung unter Bildung von Acetaldehyd und Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KN., B. 22, 2092). — Chlorid. Krystallinische Masse (KN., B. 22, 2091). —  $C_6H_{14}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser (KN., B. 22, 2091). — Chloroplatinat. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (KN., B. 22, 2091). — Jodid  $C_6H_{14}ON \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol). F: ca.  $246^\circ$  (KN., A. 301, 13; KN., MA., B. 32, 738).

**4-Äthyl-morpholin**  $C_6H_{13}ON = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin bei 18-stdg. Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf  $160^\circ$  (KNORR, A. 301, 14; D. R. P. 95854; C. 1898 I, 813; *Frdl.* 5, 809). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch.  $Kp_{751}$ :  $138-139^\circ$  (korr.) (KN., A. 301, 14). Mit Wasser- und Ätherdampf flüchtig (KN., A. 301, 14). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (KN., A. 301, 14).  $D_4^{20}$ : 0,8996;  $n_D^{20}$ : 1,4400 (KN., A. 301, 15). — Wird bei der Einw. alkal. Permanganat-Lösung gespalten (KN., A. 301, 17). Liefert bei der Einw. von Methyljodid 4-Methyl-4-äthyl-morpholiniumjodid (KN., A. 301, 17). — Gibt mit Bromwasser einen orangefarbenen Niederschlag (KN., A. 301, 17). Die wäbr. Lösung von 4-Äthyl-morpholin gibt mit Kaliumquecksilberjodid eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt  $85-89^\circ$  (KN., A. 301, 15). Liefert auch mit Quecksilberchlorid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure oder Tannin-Lösung charakteristische Niederschläge (KN., A. 301, 15, 18). —  $C_6H_{13}ON + HCl$ . Hygroskopische Krystalle (KN., A. 301, 16). —  $C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Goldgelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei  $125^\circ$  (KN., A. 301, 16). —  $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Wasser). F:  $197-198^\circ$  (KN., A. 301, 16). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat  $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. F:  $189-190^\circ$  (KN., A. 301, 16).

**4-Methyl-4-äthyl-morpholiniumhydroxyd**  $C_7H_{17}O_2N = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Aus 4-Methyl-morpholin durch Einw. von Äthyljodid oder aus 4-Äthyl-morpholin durch Einw. von Methyljodid und Behandeln des entstandenen 4-Methyl-4-äthyl-morpholiniumjodids mit Silberoxyd in wäbr. Lösung (KNORR, A. 301, 13, 17). — Öl. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Zersetzt sich unter Aldehydbildung. — Jodid  $C_7H_{15}ON \cdot I$ . Krystallinische Masse. Sehr hygroskopisch. F:  $165-166^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

**4-Phenyl-morpholin**  $C_{10}H_{13}ON = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$ . B. Aus Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-anilin (Bd. XII, S. 183) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $160-180^\circ$  und Destillieren des nicht rein erhaltenen [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-anilins oder Kochen desselben mit Natronlauge (KNORR, B. 22, 2094). Beim Erhitzen von Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-

anilin mit 70%iger Schwefelsäure auf ca. 160° (KN., D. R. P. 95854; C. 1898 I, 813; *Frdl.* 5, 809). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 53°; Kp: ca. 270° (KN., B. 22, 2094; D. R. P. 95854). Mit Wasserdampf flüchtig (KN., B. 22, 2094). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (KN., B. 22, 2094). — C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON + HCl (KN., B. 22, 2094). — Chloroaurat. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (KN., B. 22, 2094).

**4-[4-Nitroso-phenyl]-morpholin** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO. B. Aus 4-Phenyl-morpholin bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure unter Eiskühlung (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 119785; C. 1901 I, 978; *Frdl.* 6, 1158). — Grüngelbe Blättchen (aus Wasser). F: 100°. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in p-Nitroso-phenol und Morpholin.

**4-[2,4-Dinitro-phenyl]-morpholin** C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus 4-Phenyl-morpholin beim Eintragen in 33%ige Salpetersäure unter Eiskühlung (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 119785; C. 1901 I, 978; *Frdl.* 6, 1158). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. — Beim Kochen mit Natronlauge erhält man Morpholin und 2,4-Dinitrophenol.

**4-Benzyl-morpholin** C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus unreinem [β-Oxy-äthyl]-benzylamin-hydrochlorid (erhalten durch Kondensation von Benzylamin mit Glykolphorhydrin) beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder konz. Schwefelsäure (GOLDSCHMIEDT, JARODA, M. 12, 84). Das Hydrobromid entsteht neben bromwasserstoffsäurem Bis-[β-brom-äthyl]-benzylamin bei 7—8-stdg. Erhitzen von Bis-[β-oxy-äthyl]-benzylamin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, STELZNER, B. 29, 2386). — Öl. Kp: 260—261° (korr.) (GA., ST.). Schwer löslich in Wasser (GA., ST.). — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON + HCl. Blättchen (aus Alkohol). F: 244—245° (Zers.) (GA., ST.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Go., JA.). — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON + HBr. Blättchen (aus Alkohol). F: 234—235° (GA., ST.). — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Nadeln. F: 202—203° (Zers.) (GA., ST.). Sehr schwer löslich. — 2C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Rotgelbe Nadeln. F: 211° (Zers.) (GA., ST.). Sehr schwer löslich in Alkohol (Go., JA.). — Pikrat C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln. F: 184—185° (GA., ST.).

**4-[β-Oxy-äthyl]-morpholin** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH. B. Aus Tris-[β-oxy-äthyl]-amin beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160—170° (KNORR, A. 301, 9; D. R. P. 95854; C. 1898 I, 813; *Frdl.* 5, 809). Beim Aufbewahren von Morpholin mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Wasser bei 0° (KN., A. 301, 9). — Dickflüssiges Öl. Kp<sub>760</sub>: 227° (korr.) (KN., A. 301, 9). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KN., D. R. P. 95854). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4780 (KN., D. R. P. 95854).

Über eine Verbindung, die vielleicht als Pikrat von 4-[β-Oxy-äthyl]-morpholin aufzufassen ist, s. bei β,β'-Dijod-diäthyläther (Bd. I, S. 339).

**4-[3-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-morpholin (P)** C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = HO·HC·CH<sub>2</sub>>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(?). B. Neben N-[β-Oxy-äthyl]-naphthalanmorpholin (S. 55) beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Tetrahydronaphthylenoxyd (Bd. XVII, S. 64) mit Bis-[β-oxy-äthyl]-amin auf dem Wasserbad und Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts mit 60%iger Schwefelsäure auf 150° (KNORR, A. 307, 178). — Zähflüssiges Öl. Kp<sub>130</sub>: 300—310°.

**4-Benzoyl-morpholin** C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Morpholin durch Einw. von Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (KNORR, A. 301, 7). — Prismen (aus Äther). F: 74—75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform.

**Morpholin-carbonsäure-(4)-äthylester** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Morpholin durch Einw. von Chlorameisensäureester in äther. Lösung (KNORR, A. 301, 7). — Öl. Kp<sub>740</sub>: 220—221° (korr.).

**Morpholin-carbonsäure-(4)-amid** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus salzsaurem Morpholin durch Einw. von Kaliumcyanat in wäbr. Lösung bei 100° (KNORR, A. 301, 8). — Prismen. F: 110—113°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**4,4'-Äthylen-di-morpholin** C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = [O<CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>>N·CH<sub>2</sub>—]<sub>2</sub>. B. Bei 18-stdg. Erhitzen von N.N.N'.N'-Tetrakis-[β-oxy-äthyl]-äthylendiamin mit Schwefelsäure im Rohr auf 160—170° (KNORR, BROWNSDON, B. 35, 4472). — Krystallinische Masse (aus Äther

oder Lignoïn). F: 74°.  $Kp_3$ : 153—154° (korr.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid 4,4'-Äthylen-di-morpholin-bis-jodmethylat (s. u.). — Gibt mit Bromwasser, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, NESSLER'S Reagens und Phosphormolybdänsäure charakteristische Fällungen. —  $C_{10}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$ . Tafeln und Nadeln (aus verd. Alkohol). Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. —  $C_{10}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich von 197° ab. —  $C_{10}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 257° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{20}O_2N_2 + 2C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Tafeln. Zersetzt sich bei 230—236°. — Pikrolonat  $C_{10}H_{20}O_2N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$ . Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 258°. Sehr schwer löslich.

**4,4'-Äthylen-di-morpholin-bis-hydroxymethylat**  $C_{12}H_{28}O_4N_2 =$   
 $\left[ O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \right]_2$ . — Dijodid  $C_{12}H_{26}O_2N_2I_2$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung bei Einw. von überschüssigem Methyljodid (KNORR, BROWNSDON, B. 35, 4473). Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 262°.

**4-[1-Phenyl-5-oxo-2,3-dimethyl-pyrazoliny]- (4)]-morpholin, 4-Antipyril-morpholin**  $C_{15}H_{19}O_2N_3 =$   
 $O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ . B. Man behandelt 4-Amino-  
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$

antipyrin (Bd. XXIV, S. 274) mit Äthylenoxyd in Gegenwart von wenig Wasser im Rohr erst bei Zimmertemperatur, zuletzt bei 60° und erhitzt das entstandene ölige Reaktionsprodukt mit 50%iger Schwefelsäure im Rohr auf 125—135° (LUFT, B. 38, 4048). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Äther). F: 157°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser; löslich in verd. Säuren. — Pikrat  $C_{15}H_{19}O_2N_3 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 172°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystallinische Masse. F: 201° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**4-Methyl-4-antipyril-morpholiniumhydroxyd**  $C_{16}H_{23}O_3N_3 =$   
 $O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ . — Jodid  $C_{16}H_{22}O_2N_3 \cdot I$ . B. Aus der voran-  
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$   
 gehenden Verbindung beim Kochen mit Methyljodid in Methanol (LUFT, B. 38, 4049). Nadeln. F: 134°. Löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

**4-p-Toluolsulfonyl-morpholin**  $C_{11}H_{15}O_3NS = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B.  
 Aus p-Toluolsulfonsäure-amid bei Einw. von  $\beta$ , $\beta'$ -Dijod-diäthyläther in 3%iger alkoholischer Kalilauge (SAND, B. 34, 2908). — Prismen (aus Alkohol). F: 147°. — Gibt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr auf 170° Morpholin.

**4-Nitroso-morpholin**  $C_4H_8O_2N_2 = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot NO$ . B. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung von Morpholin mit Natriumnitrit unter Kühlung (KNORR, A. 301, 6). — Gelbe Krystalle. F: 29°.  $Kp_{747}$ : 224—224,5° (korr.) (KN.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (KN.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4-Amino-morpholin und geringe Mengen Dimorpholino-diimid (S. 9) (KN., BROWNSDON, B. 35, 4474).

**4-Amino-morpholin** („Morpholylhydrazin“)  $C_4H_{10}ON_2 = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot NH_2$ .  
 B. Durch Reduktion von 4-Nitroso-morpholin mit Zinkstaub und Essigsäure, neben Dimorpholino-diimid (S. 9) (KNORR, BROWNSDON, B. 35, 4474). — Stark lichtbrechendes, hygroskopisches Öl von charakteristischem Geruch.  $Kp_{767}$ : 168° (korr.). Leicht flüchtig mit Äther- und Wasserdampf. Miscbar mit Wasser, Alkohol, Äther sowie mit verd. Natronlauge.  $D_{20}^{25}$ : 1,0590.  $n_D^{25}$ : 1,4770. — Gibt beim Behandeln mit Oxydationsmitteln oder beim Aufbewahren der wäßr. Lösung an der Luft Dimorpholino-diimid (S. 9). Reduziert FEHLING'Sche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte. Bei der Einw. von Methyljodid entsteht 4-Amino-4-methyl-morpholiniumjodid. Gibt beim Erhitzen mit Chloroform und alkoh. Kalilauge die Isonitrilreaktion. —  $C_4H_{10}ON_2 + HCl$ . Prismen (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther.

**4-Amino-4-methyl-morpholiniumhydroxyd**  $C_5H_{14}O_2N_3 =$   
 $O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)(NH_2) \cdot OH$ . — Jodid  $C_5H_{13}ON_3 \cdot I$ . B. Aus der vorangehenden Ver-

bindung bei Einw. von Methyljodid in Äther (KNORR, BROWNSDON, *B.* 35, 4477). Tafeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

**4-Benzal-amino-morpholin**  $C_{11}H_{14}ON_2 = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus

4-Amino-morpholin durch Einw. von Benzaldehyd in Äther (KNORR, BROWNSDON, *B.* 35, 4476). — Platten (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Säuren in die Ausgangsprodukte.

**4-Benzamino-morpholin**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus

salzsaurem 4-Amino-morpholin bei Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid in 2 Mol verd. Natronlauge (KNORR, BROWNSDON, *B.* 35, 4476). — Platten (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

**4-Ureido-morpholin** („Morpholylsemicarbazid“)  $C_6H_{11}O_2N_3 =$

$O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-morpholin bei Einw. von überschüssigem Kaliumcyanat in Wasser (KNORR, BROWNSDON, *B.* 35, 4477). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

**Dimorpholino-diimid** („Dimorpholyltetrazon“)  $C_8H_{16}O_2N_4 =$

$O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot N : N \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > O$ . *B.* Durch Oxydation einer wäßr. Lösung von 4-Amino-morpholin mit gelbem Quecksilberoxyd (KNORR, BROWNSDON, *B.* 35, 4477). In geringer Menge auch bei der Reduktion von 4-Nitroso-morpholin mit Zink und Essigsäure (K., *B.*, *B.* 35, 4474). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes oder beim Erwärmen mit verd. Säuren.

**Tetrahydro-1.4-thiazin, 1.4-Thiazan, Thiomorpholin**  $C_4H_8NS = S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > NH$ .

*B.* Durch Zusatz von Äthylenbromid zu einer Lösung von salzsaurem  $\beta$ -Amino-äthylmercaptan in 2n-alkoh. Kalilauge und  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Reaktionsprodukts (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 5). — Farbloses, leicht bewegliches Öl von piperidinähnlichem Geruch. Kp: 165°. Mit Wasserdampf flüchtig. Mischbar mit Wasser. —  $C_4H_8NS + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 163°. —  $C_4H_8NS + HCl + PtCl_4$ . Undeutliche Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $C_4H_8NS + 2HgCl_2$ . Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol).

**Thiomorpholin - thiocarbonsäure - (4) - anilid**  $C_{11}H_{14}N_2S_2 =$

$S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Thiomorpholin und Phenylsenföl in Alkohol (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 6). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 171°.

**2. 2-Methyl-oxazolidin**  $C_4H_9ON = \begin{smallmatrix} H_3C-NH \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* In geringer Menge aus

$\beta$ -Amino-äthylalkohol beim Kochen mit Acetaldehyd in Äther (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3488). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 140—142°. Reagiert alkalisch. Ist mit Ätherdampf flüchtig. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einem dickflüssigen Öl. Das Pikrat liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol das Pikrat des  $\beta$ -Methylamino-äthylalkohols. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 75°.

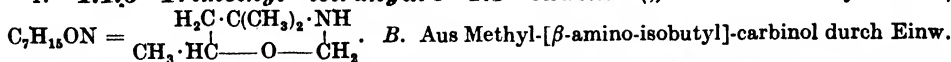
**2.3-Dimethyl-oxazolidin**  $C_6H_{11}ON = \begin{smallmatrix} H_3C-N \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methylamino-

äthylalkohol beim Kochen mit Acetaldehyd in Äther (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3487). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 109°. Reagiert alkalisch. Leicht flüchtig mit Ätherdampf. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren in ein braunes, zähflüssiges Polymerisationsprodukt um. Das Pikrat liefert beim Erwärmen mit Alkohol das Pikrat des  $\beta$ -Methylamino-äthylalkohols. — Pikrat  $C_6H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Dunkelgelber Niederschlag. Schmilzt unscharf bei 75°.

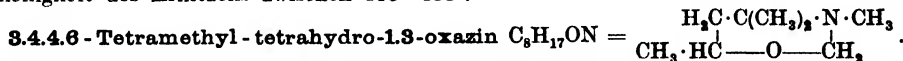
**5. 2.4-Dimethyl-oxazolidin**  $C_6H_{11}ON = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC-NH \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 2.4-Dimethyl-oxazol (S. 17).

6. Stammkerne  $C_7H_{15}ON$ .

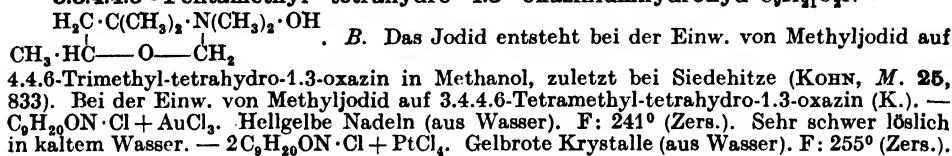
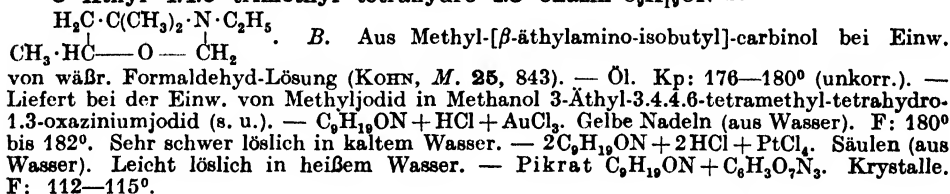
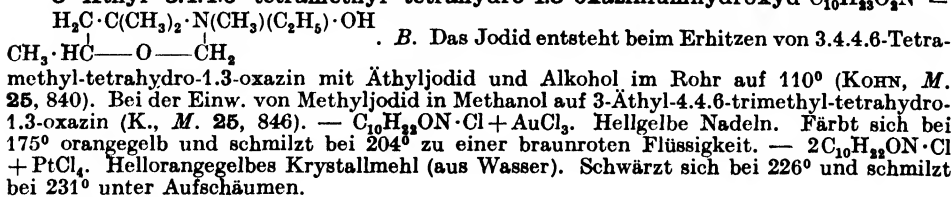
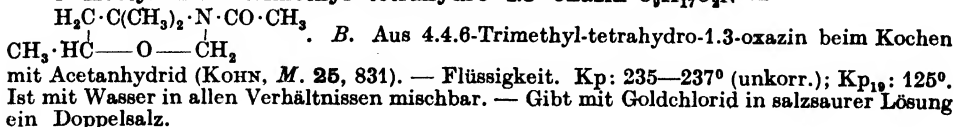
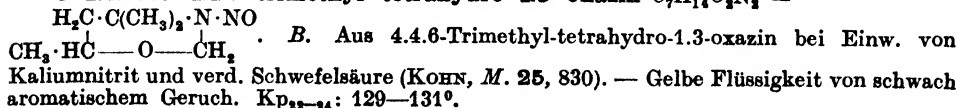
## 1. 4.4.6-Trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin („Diacetonmethyamin“)



von 1 Mol 38%iger wäbr. Formaldehyd-Lösung (KOH, *M.* 25, 827, 851). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp: 149—152° (unkorr.). — Nimmt an der Luft begierig Wasser und Kohlendioxyd auf. Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Methanol 3.3.4.4.6-Pentamethyl-tetrahydro-1.3-oxazinijodid. —  $C_7H_{15}ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe, krystallinische Fällung. F: 140—143°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. —  $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln. — Pikrat  $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Stäbchenförmige Krystalle. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 118—131°.



B. Aus Methyl- $[\beta\text{-methylamino-isobutyl}]\text{-carbinol}$  und wäbr. Formaldehyd-Lösung analog der vorangehenden Verbindung (KOH, *M.* 25, 835). — Flüssigkeit. Kp: 166—168° (unkorr.). Mit Wasser unter Erwärmung mischbar. — Gibt bei der Einw. von Methyljodid 3.3.4.4.6-Pentamethyl-tetrahydro-1.3-oxazinijodid. —  $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei ca. 80° und schmilzt zwischen 120° und 136°. —  $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallpulver (aus Wasser). — Pikrat  $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Braungelbe Nadeln (aus Wasser). F: 171—173°.

3.3.4.4.6-Pentamethyl-tetrahydro-1.3-oxazinijodid  $C_9H_{21}O_2N =$ 3-Äthyl-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_9H_{19}ON =$ 3-Äthyl-3.4.4.6-tetramethyl-tetrahydro-1.3-oxazinijodid  $C_{10}H_{23}O_2N =$ 3-Acetyl-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_9H_{17}O_2N =$ 3-Nitroso-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_7H_{14}O_2N_2 =$ 

2. *Isoönanthaldoxim, Önanthisoaldoxim*  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup NH$ .

**N-Methyl-isoönanthaldoxim**  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup N \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : N(:O) : CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus Önanthaldoxim durch Einw. von Methyljodid und Natriummethylat-Lösung, neben Önanthaldoxim-O-methyläther (Bd. I, S. 698) (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2594; vgl. a. BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 207). — Öl. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Methylamin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Önanthol und  $\beta$ -Methyl-hydroxylamin.

**N-Benzyl-isoönanthaldoxim**  $C_{14}H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : N(:O) : CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus Önanthaldoxim bei Einw. von Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2594). Durch Einw. von  $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin auf Önanthol in Gegenwart von Natriumdicarbonat-Lösung (NEUBAUER, *A.* 296, 191; WEGENER, *A.* 314, 235 Anm. 8) oder in äther. Lösung (BECKMANN, *J. pr.* [2] 56, 74). — Blättchen (aus Ligroin oder Benzol). F: 85° (Bz.), 83° (Go., Z.; We.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (NEU.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° Benzylamin (Go., Z.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Önanthol und  $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin (Go., Z.).

**N-Aminoformyl-isoönanthaldoxim, Isoönanthaldoxim-N-carbonsäureamid**  $C_8H_{15}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : N(:O) : CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus Önanthol bei Einw. von Isooxyharnstoff (Bd. III, S. 96) in Gegenwart von etwas verd. Salpetersäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 13, 54). — Krystalle (aus Xylol). F: 85–86°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

7. **6-Methyl-4-isopropyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_8H_{17}ON =$   
 $H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot NH$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup CH_3$ .

**3.6-Dimethyl-4-isopropyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_9H_{19}ON =$   
 $H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot N \cdot CH_3$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup CH_3$ . *B.* Aus 3-Methylamino-2-methyl-hexanol-(5) bei Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung (KOH, *M.* 28, 428). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp: 179–181° (unkorr.). — Gibt bei der Einw. von Methyljodid 3.3.6-Trimethyl-4-isopropyl-tetrahydro-1.3-oxaziniumjodid. —  $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$ . Sandiges Pulver. —  $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbroter, krystalliner Niederschlag.

**3.3.6-Trimethyl-4-isopropyl-tetrahydro-1.3-oxaziniumhydroxyd**  $C_{10}H_{21}O_2N =$   
 $H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup CH_3$ . *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf die vorangehende Verbindung in Äther (KOH, *M.* 28, 429). — Jodid. Nadeln. —  $C_{10}H_{21}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 136–139°.

8. **Stammkerne**  $C_8H_{19}ON$ .

1. **6-Methyl-4-isobutyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_9H_{19}ON =$   
 $H_2C \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup CH_3$ .

**3.6-Dimethyl-4-isobutyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_{10}H_{21}ON =$   
 $H_2C \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N \cdot CH_3$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup CH_3$ . *B.* Aus 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) durch Einw. von 38%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung (KOH, GIACONI, *M.* 28, 467). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>13</sub>: 83.5–84°. Reagiert alkalisch. Löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Einw. von Methyljodid 3.3.6-Trimethyl-4-isobutyl-tetrahydro-1.3-oxaziniumjodid. —  $C_{10}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$ . Hellgelber, voluminöser Niederschlag. Verfärbt sich bei 130° und schmilzt bei 134° (Zers.). —  $2C_{10}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Nadeln.

**3.3.6-Trimethyl-4-isobutyl-tetrahydro-1.3-oxaziniumhydroxyd**  $C_{11}H_{23}O_2N =$   
 $H_2C \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \diagup CH_3$ . *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Methyljodid (KOH, GIACONI, *M.* 28, 469). —  $C_{11}H_{23}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Krystallinische Masse. F: 123–124° (Zers.). —  $2C_{11}H_{23}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Rötliche Krystalldrusen. F: 134–135°.



2. **4.6.6 - Trimethyl - 2 - äthyl - tetrahydro - 1.3 - oxazin**  $C_9H_{15}ON =$ 

$H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH$   
 $(CH_3)_2C \text{---} O \text{---} CH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Amino-2-methyl-pentanol-(2) bei der Einw. von Propionaldehyd unter Kühlung (Kohn, M. 26, 954). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakartigem Geruch.  $Kp_{750}$ : 165—168° (unkorr.). Löslich in Äther. —  $2C_9H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

3 - Nitroso - 4.6.6 - trimethyl - 2 - äthyl - tetrahydro - 1.3 - oxazin  $C_9H_{15}O_2N_2 =$ 

$H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot N \cdot NO$   
 $(CH_3)_2C \text{---} O \text{---} CH \cdot C_2H_5$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure erst bei Zimmertemperatur, dann bei 50° (Kohn, M. 26, 955). — Gelbes, moschusartig riechendes Öl. Löslich in Äther.

9. **4.4.6 - Trimethyl - 2 - isopropyl - tetrahydro - 1.3 - oxazin**  $C_{10}H_{21}ON =$ 

$H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH$   
 $CH_3 \cdot HC \text{---} O \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 2-Amino-2-methyl-pentanol-(4) bei der Einw. von Isobutyraldehyd (Kohn, M. 25, 852). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch.  $Kp_{744}$ : 171° bis 173° (unkorr.). —  $C_{10}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 144° (Zers.). —  $2C_{10}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

3.4.4.6 - Tetramethyl - 2 - isopropyl - tetrahydro - 1.3 - oxazin  $C_{11}H_{23}ON =$ 

$H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_3$   
 $CH_3 \cdot HC \text{---} O \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Methyl-[ $\beta$ -methylamino-isobutyl]-carbinol bei der Einw. von Isobutyraldehyd (Kohn, M. 25, 856). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch.  $Kp_{750}$ : 190—194° (unkorr.). —  $C_{11}H_{23}ON + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140° (Zers.). —  $2C_{11}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalldrusen.

## 3.3.4.4.6 - Pentamethyl - 2 - isopropyl - tetrahydro - 1.3 - oxaziniumhydroxyd

$C_{12}H_{27}O_2N =$   
 $H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$   
 $CH_3 \cdot HC \text{---} O \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf die äther. Lösung der vorangehenden Verbindung (Kohn, M. 25, 858). —  $C_{12}H_{26}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Krystalle. F: 123—126°.

3 - Nitroso - 4.4.6 - trimethyl - 2 - isopropyl - tetrahydro - 1.3 - oxazin  $C_{10}H_{20}O_2N_2 =$ 

$H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NO$   
 $CH_3 \cdot HC \text{---} O \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 4.4.6-Trimethyl-2-isopropyl-tetrahydro-1.3-oxazin durch Einw. von Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure (Kohn, M. 25, 854). — Gelbes, gewürzartig riechendes Öl.

B. Stammkerne  $C_nH_{2n-1}ON$ .1. Stammkerne  $C_3H_5ON$ .

1.  **$\Delta^2$ -Isoxazolin**  $C_3H_5ON$ . Stellungsbezeichnung  
für hiervon abgeleitete Namen:
- $$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ 4 \quad 1 \quad 3 \\ H_2C \text{---} O \text{---} N \end{array}$$
2.  **$\Delta^1$ -Oxazolin**  $C_3H_5ON$ . Stellungsbezeichnung  
für hiervon abgeleitete Namen:
- $$\begin{array}{c} H_2C \text{---} N \\ | \quad | \quad | \\ 4 \quad 1 \quad 3 \\ H_2C \text{---} O \text{---} CH \end{array}$$

 **$\Delta^2$ -Thiazolin**  $C_3H_5NS =$   $\begin{array}{c} H_2C \text{---} N \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot CH \end{array}$  B. Bei gelindem Erwärmen von Thioformamid

mit bromwasserstoffsauerm  $\beta$ -Brom-äthylamin (Willstätter, Wirth, B. 42, 1909, 1919). — Farbloses Öl, dessen Geruch an Pyridin und Thiophen erinnert.  $Kp$ : 138—139° (korr.). Reagiert auf Curcuma alkalisch.

2. Stammkerne  $C_4H_7ON$ .

1. **3-Methyl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_4H_7ON =$   $\begin{array}{c} H_2C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad || \\ H_2C \cdot O \cdot N \end{array}$  B. Bei kurzem Erwärmen von Methyl- $\beta$ -chloräthyl-keton mit Hydroxylamin in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (Blaise, Maire, C. r. 142, 216; M., Bl. [4] 3, 272, 276). —  $Kp_{15}$ : 60° (M.).

2. **2-Methyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_4H_7ON = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ H_2C - O - \overset{||}{C} - CH_3 \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin mit Acetanhydrid (GABRIEL, *B.* **22**, 2221; G., HEYMANN, *B.* **23**, 2502; G., ESCHENBACH, *B.* **30**, 2495). In geringer Ausbeute neben Essigsäure- $\beta$ -chlor-äthylester bei der Wasserdampf-Destillation von rohem Acetimino- $\beta$ -chloräthyl-äther (G., NEUMANN, *B.* **25**, 2387). — Öl von süßlich pyridinartigem Geruch.  $Kp_{757.5}$ : 109,5—110,5° (korr.) (G., E.). Löst sich in Wasser mit alkal. Reaktion (G., E.). — Beim Kochen des Pikrats mit Wasser erhält man das Pikrat des  $\beta$ -Acetoxy-äthylamins (Bd. IV, S. 275) (G.; vgl. G., H.). —  $C_4H_7ON + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Tafeln: F: 184—185° (G., E.). —  $2C_4H_7ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefelbe Stäbchen. Zersetzt sich bei 192° (G., E.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_4H_7ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 157—159° (G.), 159—160° (G., E.).

**2-Methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_4H_7NS = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ H_2C - S - \overset{||}{C} - CH_3 \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem Bis-[ $\beta$ -amino-äthyl]-disulfid mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Behandeln des sirupösen Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *B.* **24**, 1117). Beim Kochen von Thioacetamid mit Äthylbromid (PINKUS, *B.* **26**, 1083). Beim Erhitzen von Thioacetamid mit bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin auf 90° (G., v. HIRSCH, *B.* **29**, 2610). — Pyridinartig riechende, leichtbewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{769}$ : 144,5—145° (G.);  $Kp$ : 144° (P.; G., v. H.). Mischbar mit Wasser (G.). — Beim Behandeln einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von 2-Methyl- $\Delta^2$ -thiazolin mit Bromwasser erhält man Taurin (Bd. IV, S. 528) (G.). 2-Methyl- $\Delta^2$ -thiazolin liefert beim Kochen oder Eindampfen mit Salzsäure  $\beta$ -Amino-äthylmercaptan (G.). — Pikrat  $C_4H_7NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 169° bis 170° (G.). Schwer löslich.

**2-Methyl- $\Delta^2$ -selenazolin**  $C_4H_7NSe = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ H_2C - Se - \overset{||}{C} - CH_3 \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem Bis-[ $\beta$ -amino-äthyl]-diselenid mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (MICHELS, *B.* **25**, 3048). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{752}$ : 160—162°. Mit Wasserdampf flüchtig.  $n_D^{20}$ : 1,556. Leicht löslich in Wasser und Äther. — Pikrat  $C_4H_7NSe + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle. F: 158—159°.

### 3. Stammkerne $C_5H_9ON$ .

1. **3-Methyl- $\Delta^2$ -dihydro-1,2-oxazin**  $C_6H_9ON = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - \overset{||}{C} - CH_3 \\ | \\ H_2C - O - N \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von Pentanol-(5)-oxim-(2) auf 100° (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 861, 867). — Farbloses Öl.

2. **2-Methyl- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-oxazin**  $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \cdot N \\ | \\ H_2C - O - \overset{||}{C} - CH_3 \end{array}$ .

**2-Methyl- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-thiazin**  $C_5H_9NS = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \cdot N \\ | \\ H_2C - S - \overset{||}{C} - CH_3 \end{array}$ . Das Molekulargewicht ist nach V. MEYER in Diphenylamin-Dampf bestimmt (PINKUS, *B.* **26**, 1082). — *B.* Beim Kochen einer Lösung von Thioacetamid mit der 10-fachen Gewichtsmenge 3-Chlor-1-brompropan (P.). — Flüssigkeit.  $Kp_{757}$ : 173°. Löst sich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Zersetzt sich nicht beim Eindampfen mit Salzsäure. — Pikrat. F: 138°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. **3-Äthyl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C - C \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C - O - N \end{array}$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von Äthyl- $\beta$ -chloräthyl-keton mit Hydroxylamin in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 272, 276). —  $Kp_{111}$ : 69° (M.). —  $2C_5H_9ON + PtCl_4$ . Hellgelbes Pulver. F: 170° (Zers.) (M.).

4. **2-Äthyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ H_2C - O - \overset{||}{C} - C_2H_5 \end{array}$ .

**2-Äthyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_5H_9NS = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ H_2C - S - \overset{||}{C} - C_2H_5 \end{array}$ . *B.* Aus rohem bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin und rohem Thiopropionamid bei 125—130° (GABRIEL, v. HIRSCH, *B.* **29**, 2611). — Riecht wie 2-Methyl- $\Delta^2$ -thiazolin.  $Kp$ : 162°. — Pikrat  $C_5H_9NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 135°.

5. **2,5-Dimethyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Man kocht bromwasserstoffsaurer  $\beta$ -Brom-propylamin mit 3 Tln. Acetanhydrid, destilliert das überschüssige Acetanhydrid und die entstandene Essigsäure im Vakuum bei 60–90° ab und destilliert den Rückstand mit konz. Kalilauge (UEDINCK, B. 32, 975). — Hygroskopische, pyridinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 117–119° (korr.). Sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure  $\beta$ -Acetoxyp-propylamin,  $\beta$ -Oxy-propylamin und Essigsäure. —  $C_5H_9ON + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. —  $2C_5H_9ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 188–190° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_5H_9ON + C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Tafeln. F: 114–115°.

**2,5-Dimethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_5H_9NS = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von rohem bromwasserstoffsaurer  $\beta$ -Brom-propylamin mit Thionacetamid auf 135° (GABRIEL, v. HIRSCH, B. 20, 2611). — Kp: 152°. Schwer löslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Bromwasser in saurer Lösung erhält man  $\beta$ -Methyl-aurin (Bd. IV, S. 531). —  $2C_5H_9NS + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Wasser).

#### 4. Stammkerne $C_6H_{11}ON$ .

1. **3-Propyl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C - C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus  $\beta$ -Chloräthyl-propyl-keton und Hydroxylamin (BLAISE, MAIRE, C. r. 142, 216; M., Bl. [4] 3, 276). — Flüssigkeit. Kp<sub>6</sub>: 77°.

2. **3,3,5-Trimethyl- $\Delta^4$ -isoxazolin**, „Anhydrodiacetonhydroxylamin“  $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} HC - C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot NH \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Mesityloxyd in Natriummethyolat-Lösung unter Kühlung, neben anderen Produkten (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 1376, 1380). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp: 162–164°; Kp<sub>6</sub>: 52°. — Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure ein hellgrünes Öl (Nitrosoverbindung?).

3. **5-Methyl-2-äthyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot C_2H_5 \end{array}$ .

**5-Methyl-2-äthyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_6H_{11}NS = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von rohem bromwasserstoffsaurer  $\beta$ -Brom-propylamin mit Thiopropionamid auf 140–150° (GABRIEL, v. HIRSCH, B. 20, 2612). — Öl. Kp: 172°. Löslich in Wasser.

### C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}ON$ .

#### 1. Stammkerne $C_3H_3ON$ .

1. **Isioxazol**  $C_3H_3ON$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC \cdots \cdots CH \\ | \quad \quad \quad | \\ 4 \quad \quad \quad 3 \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ | \\ HC - O - N \end{array}$ .

B. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Propargylaldehyd oder dessen Diäthylacetal (CLAISEN, B. 36, 3665). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 95–95,5°; D<sub>4</sub><sup>16</sup>: 1,0843. Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 6 Vol. Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Natrium- oder Kaliumäthylat-Lösung die Alkalisalze des Cyanacetaldehyds. —  $C_3H_3ON + CdCl_2$ . Krystallinisch. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in die Komponenten. —  $2C_3H_3ON + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle.

**4-Nitro-isioxazol**  $C_3H_2O_3N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C - CH \\ | \\ HC \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf das Natriumsalz des Nitromalondialdehyds (HILL, TORREY, Am. 22, 92, 106). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 46–47° (HILL, T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin (HILL, T.). Die wäßr. Lösung ist farblos, wird aber allmählich gelb und nimmt dabei (wahrscheinlich infolge der Bildung von Nitromalondialdehyd-monoxim) saure Reaktion an (HILL, T.; HILL, HALE, Am. 20, 259, 271). Löst sich in Alkaliläugen mit tiefgelber Farbe (HILL, T.). — Zersetzt sich bei kurzem Kochen mit Wasser in Ameisensäure und eine Verbindung  $C_3H_2O_4N_4$ (?) [vielleicht  $NC \cdot CH(NO_2) \cdot CH : C(NO_2) \cdot CN$ (?) ; gelber Sirup;  $AgC_3HO_4N_4$ : gelbe Nadeln] (HILL,

HALE, *Am.* **29**, 259, 273). Liefert mit Anilin in alkoh. Lösung Nitrocyanalacetaldehyd-anil (Bd. XII, S. 517) (HILL, HALE, *Am.* **29**, 257, 270). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-4-nitro-pyrazol (Bd. XXIII, S. 45) und Hydroxylamin (HILL, HALE, *Am.* **29**, 257, 271).

**Isothiazol**  $C_3H_3NS$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC-CH \\ \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ HC-S-N \end{array}$ .

2. **Oxazol**  $C_3H_3ON$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ HC-O-CH \\ HC-N \end{array}$ .

**Thiazol**  $C_3H_3NS$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ HC-S-CH \end{array}$ .

B. Bei allmählichem Zusatz einer 20%igen alkoholischen Äthylnitrit-Lösung zu einer siedenden alkoholischen Lösung von salzsaurem 2-Amino-thiazol (S. 155) (POPP, *A.* **250**, 275). Bei gelindem Erwärmen von Thioformamid mit Chloracetaldehydhydrat (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1918). — Farblose, pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Sehr hygroskopisch (P.). Kp: 116,8° (korrr.) (P.; W., W.). Mit Wasserdampf flüchtig (W., W.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,1998 (P.). —  $C_3H_3NS + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 248—250° (Zers.) (P.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. —  $C_3H_3NS + HgCl_2$ . Undeutliche Krystalle. F: 202—204° (P.). Schwer löslich in Wasser. —  $C_3H_3NS + HCl + HgCl_2$ . Nadeln. F: 103—104° (P.). —  $2C_3H_3NS + PtCl_4$ . Gelbliche Säulen (W., W.). —  $2C_3H_3NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangegelbe Tafeln und Prismen (W., W.). Verliert das Krystallwasser bei 110° und zersetzt sich bei ca. 250° (P.). Leicht löslich in Wasser (W., W.; vgl. P.) und heißem Alkohol (P.). Liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung das vorangehende Platinsalz (W., W.). — Pikrat  $C_3H_3NS + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 151° (P.).

**2-Chlor-thiazol**  $C_3H_2NClS = \begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ HC-S-CCl \end{array}$ . B. Bei kurzem Kochen von diazotiertem 2-Amino-thiazol (S. 155) mit starker Salzsäure (SCHATZMANN, *A.* **261**, 10). — Thiazolähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 144—144,5°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther. Schwer löslich in Wasser und verd. Säuren. Leicht löslich in überschüssigen konzentrierten Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig Thiazol. —  $2C_3H_2NClS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Unbeständig. Schwer löslich in Alkohol.

**2-Brom-thiazol**  $C_3H_2NBrS = \begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ HC-S-CBr \end{array}$ . B. Bei kurzem Kochen von diazotiertem 2-Amino-thiazol mit starker Bromwasserstoffsäure (SCHATZMANN, *A.* **261**, 12). — Flüssigkeit. Kp: 171°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in kaltem Eisessig Thiazol. —  $2C_3H_2NBrS + 2HCl + PtCl_4$ . F: 197° (Zers.). Unbeständig.

**Selenazol**  $C_3H_3NSe$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 1 \quad 2 \\ HC-Se-CH \end{array}$ .

## 2. Stammkerne $C_4H_5ON$ .

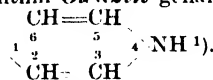
1. **1,2-Oxazin, Orthoxazin**  $C_4H_5ON$ . Stellungsbezeichnung für  $\begin{array}{c} HC-CH=CH \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 4 \quad 3 \\ HC-O-NH \end{array}$  hiervon abgeleitete Namen:

2. **1,3-Oxazin, Metoxazin**  $C_4H_5ON$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC-CH=N \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 4 \quad 3 \\ HC-O-CH_2 \end{array}$  1). Bezeichnung als „Pentoxazol“: GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3515; G., *A.* **409**, 305.

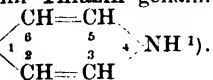
**1,3-Thiazin, Metathiazin**  $C_4H_5NS$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:  $\begin{array}{c} HC-CH=N \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ 5 \quad 4 \quad 3 \\ HC-S-CH_2 \end{array}$  1). Bezeichnung als „Penthiazol“: TRAUMANN, *A.* **249**, 34; GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3515 Anm.

<sup>1)</sup> Es kommen auch desmotrope Formen in Betracht.

3. **1,4-Oxazin, Paroxazin**, auch schlechthin **Oxazin** genannt,  $C_4H_5ON$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen: O



**1,4-Thiazin, Parathiazin**, auch schlechthin **Thiazin** genannt,  $C_4H_5NS$ . Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen: S



4. **3-Methyl-isoxazol**  $C_4H_5ON$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Neben viel 5-Methyl-isoxazol

beim Aufbewahren einer Mischung von Natrium-oxymethylenacetone und salzsaurem Hydroxylamin mit starker Salzsäure (CLAISEN, B. 25, 1787; 36, 3673 Anm.; 42, 64). Neben wenig 5-Methyl-isoxazol beim Erwärmen von Oxymethylenacetone-sesquioxim (Bd. I, S. 767) mit konz. Salzsäure (CL., B. 42, 64). Man isoliert 3-Methyl-isoxazol aus dem Gemisch mit 5-Methyl-isoxazol durch kurzes Behandeln mit kalter Natriumäthylat-Lösung oder mit alkoh. Kalilauge, wobei 5-Methyl-isoxazol vollständig in Cyanacetone übergeführt wird (CL., B. 36, 3673; 42, 64, 66). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 118,5°; D<sup>15</sup>: 1,026 (CL., B. 42, 65). Schwer löslich in Wasser (CL., B. 42, 65). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad Acetonitril und Essigester bzw. Alkaliacetat (CL., B. 36, 3673; 42, 59, 60).

5. **5-Methyl-isoxazol**  $C_4H_5ON$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von Oxymethylenacetone-sesquioxim (Bd. I, S. 767) mit 0,5n-Salzsäure (CLAISEN, B. 42, 64). Über eine weitere Bildung von 5-Methyl-isoxazol s. im vorangehenden Artikel. — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 122,2—122,3°; Kp<sub>20</sub>: 29—30°; D<sup>15</sup>: 1,029 (CL., B. 42, 62, 65). Schwer löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung oder warmer verdünnter Kalilauge Cyanacetone. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° erhält man Diacetonitril (Bd. III, S. 660). 5-Methyl-isoxazol liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 70° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumbenzoat in Wasser N-Benzoyl-acetessigsäure-methylamid (Bd. IX, S. 260). Gibt bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 25). —  $2C_4H_5ON + PtCl_4$ . Goldgelbe Krystalle. F: ca. 210—212°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

**2,5-Dimethyl-isoxazoliumhydroxyd**  $C_6H_9O_2N$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \end{array}$  — Jodid  $C_6H_9ON \cdot I$ . B. Beim Erhitzen von 5-Methyl-isoxazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAISEN, B. 42, 67). Krystalle. F: 125—126°. Leicht löslich in Wasser. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in kalter wäßriger Lösung (nicht näher beschriebenes) Acetessigsäure-methylamid.

6. **2-Methyl-oxazol**  $C_4H_5ON$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ .

**2-Methyl-thiazol**  $C_4H_5NS$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . B. Bei gelindem Erwärmen von Chloracetaldehyd mit Thioacetamid (HANTZSCH, A. 250, 271). — Flüssigkeit. Riecht wie  $\alpha$ -Picolin. Kp<sub>720</sub>: 127,5—128° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Niederschlag. F: 154,5°. Schwer löslich in Wasser. — Quecksilberchlorid-Chlorwasserstoff-Verbindung. Krystalle. F: 111—112°. —  $2C_4H_5NS + 2HCl + PtCl_4$ . Platten oder Nadeln (aus Wasser). F: 199° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 145—146°. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Benzol.

7. **4-Methyl-oxazol**  $C_4H_5ON$  =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \end{array}$ .

**4-Methyl-thiazol**  $C_4H_5NS$  =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \end{array}$ . B. Aus 2-Oxy-4-methyl-thiazol (S. 158) bei der Zinkstaub-Destillation (ARAPIDES, A. 249, 24). Beim Behandeln von diazotiertem 2-Amino-4-methyl-thiazol (S. 159) mit siedendem Alkohol (PORR, A. 250, 277). — Leicht

<sup>1)</sup> Es kommen auch desmotrope Formen in Betracht.

bewegliche Flüssigkeit. Riecht wie  $\alpha$ -Picolin. Kp: 133—134° (A.), 131—132° (P.). Schwerer als Wasser (P.). In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther und kaltem Wasser; scheidet sich aus der wäßr. Lösung beim Erwärmen größtenteils wieder ab (A.). — Bläut Lackmus nicht (A.). — Chloraurat. Krystalle. F: 184—185° (Zers.); löslich in heißem Wasser (P.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 148° (P.). — Quecksilberchlorid-Chlorwasserstoff-Verbindung. Blättchen. F: 119° (P.). —  $2C_4H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen. F: 204° (Zers.) (A.; P.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (A.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 174° (P.).

### 3. Stammkerne $C_5H_7ON$ .

1. **3,5-Dimethyl-isoxazol**  $C_5H_7ON = \begin{array}{c} HC-C-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3-C-O-N \end{array}$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (AUWERS, *Ph. Ch.* 15, 53). — B. Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Acetylaceton in Wasser in Gegenwart von Kaliumcarbonat (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 215; *Bl.* [2] 50, 146; ZEDEL, *B.* 21, 2178; vgl. CLAISEN, *B.* 24, 3901). Beim Kochen von 2-Amino-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 785) mit trockenem salzsaurem Hydroxylamin und geschmolzenem Kaliumacetat in Alkohol (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 780). Aus Acetylaceton-dioxim beim Erhitzen auf 140° oder beim Kochen mit Wasser (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* 36, 220). — Öl. Kp: 141—142°;  $D^{15}_4$ : 0,985 (Z.);  $D^{15}_D$ : 0,9835 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216).  $n^{15}_D$ : 1,4411;  $n^{15}_A$ : 1,4439;  $n^{15}_B$ : 1,4574 (Br.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in wäßr. Äther 2-Amino-penten-(2)-on-(4) (CLAISEN, *B.* 24, 3914).

2. **2,4-Dimethyl-oxazol**  $C_5H_7ON = \begin{array}{c} CH_3-C-N \\ | \quad | \\ HC-O-C-CH_3 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Acetamid mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Chloraceton (OESTERREICH, *B.* 30, 2255; vgl. SCHUFTAN, *B.* 28, 3071). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 108° (SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCH.). — Liefert beim Eintragen in eine siedende 4%ige Kaliumpermanganat-Lösung 2-Methyl-oxazol-carbonsäure-(4) (OE.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol eine Base  $C_5H_7ON$  (s. u.) (OE.). Beim Erhitzen mit Acetaldehyd im Autoklaven auf 140—145° erhält man eine Base  $C_5H_7N$  (s. u.) und Essigester (OE.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen. F: 82—90° (SCH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $2C_5H_7ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Tafeln. F: 196° (Zers.) (SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Base  $C_5H_7N$ , vielleicht  $\begin{array}{c} HC-CH-C-CH_3 \\ | \quad | \\ N \end{array}$  „Methylpyrulin“. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (OESTERREICH, *B.* 30, 2259). — B. Beim Erhitzen von 2,4-Dimethyl-oxazol mit Acetaldehyd im Autoklaven auf 140—145° (OE., *B.* 30, 2258). — Pyridinähnlich riechendes Öl. Kp: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Löst sich in Salzsäure unter starker Erwärmung. — Chloraurat. Goldgelbe, anscheinend wasserhaltige Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92°. —  $2C_5H_7N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 185°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Äther-Alkohol. — Pikrat  $C_5H_7N + C_6H_5O_2N_3$ . Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

Base  $C_5H_{11}ON$ , vielleicht 2,4-Dimethyl-oxazolidin  $\begin{array}{c} CH_3-HC-NH \\ | \quad | \\ H_2C-O-CH-CH_3 \end{array}$ . B. Bei der Reduktion von 2,4-Dimethyl-oxazol mit Natrium in siedendem Alkohol (OESTERREICH, *B.* 30, 2255). — Piperidinähnlich riechendes Öl. Kp: 159°. Löslich in Alkohol, Äther und verd. Salzsäure. —  $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Verkohlt bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther-Alkohol. — Pikrat  $C_5H_{11}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 103—104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

Verbindung  $C_5H_9O_2N$ , vielleicht 3-Benzoyl-2,4-dimethyl-oxazolidin  $CH_3-HC-N-CO-C_6H_5$ . B. Aus der Base  $C_5H_{11}ON$  (s. o.) und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 140° (OESTERREICH, *B.* 30, 2257). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

Verbindung  $C_5H_9O_2N_3$ , vielleicht 2,4-Dimethyl-oxazolidin-carbonsäure-(3)-anilid  $\begin{array}{c} CH_3-HC-N-CO-NH-C_6H_5 \\ | \quad | \\ H_2C-O-CH-CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen der Base  $C_5H_{11}ON$  (s. o.) mit

Phenylisocyanat (OESTERREICH, *B.* 30, 2257). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Verbindung  $C_{15}H_{19}ON_3S$ , vielleicht 2,4-Dimethyl-oxazolidin-thiocarbonsäure-(3)-anilid  $\begin{array}{c} CH_3-HC-N-CS-NH-C_6H_5 \\ | \quad | \\ H_2C-O-CH-CH_3 \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Phenylsenföf auf die Base

$C_6H_{11}ON$  (S. 17) (OESTERREICH, *B.* 30, 2257). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

**2.4-Dimethyl-thiazol**  $C_6H_7NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen

von Thioacetamid in warmes Chloraceton oder bei gelindem Erwärmen von Thioacetamid mit Chloraceton in Gegenwart von Wasser oder Alkohol (HANTZSCH, *A.* 250, 265). Bei der trocknen Destillation von [2-Methyl-thiazolyl-(4)]-essigsäure (STEUDE, *A.* 261, 41). Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-thiazol-carbonsäure-(5) mit Calciumoxyd (RUBLEW, *A.* 259, 266). — Durchdringend riechende Flüssigkeit (H.). Kp<sub>710</sub>: 144—145,5° (korr.) (H.). D<sub>15</sub>: 1,0601 (H.). In jedem Verhältnis mischbar mit eiskaltem Wasser; bei gelindem Erwärmen der Lösung tritt Entmischung ein (H.). — Wird beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure völlig zersetzt (H.). Liefert beim Aufgießen einer siedenden alkoholischen Lösung auf überschüssiges Natrium Äthyl-isopropyl-amin (SCHUFTAN, *B.* 27, 1009); bei allmählichem Zusatz von Natrium zu einer Lösung von 2.4-Dimethyl-thiazol in Alkohol und nachfolgendem gelindem Erwärmen der Flüssigkeit erhält man Äthylamin und Propylmercaptan (SCHATZMANN, *A.* 261, 6). Gibt beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 160° 2-Methyl-4-[β-oxy-äthyl]-thiazol (S. 96) (SCHV.). —  $C_6H_7NS + 2HgCl_2$ . Niederschlag. F: 176—177° (Zers.) (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Salzsäure unter Umwandlung in das nachfolgende Salz. —  $C_6H_7NS + HCl + 4HgCl_2 + 4H_2O$ . Nadeln. F: 110° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2C_6H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen. F: 215° (Zers.) (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Prismen. F: 137138° (H.).

**2.3.4-Trimethyl-thiazoliumhydroxyd**  $C_6H_{11}ONS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N(CH_3) \cdot OH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . — Jodid

$C_6H_{10}SN \cdot I$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-thiazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HANTZSCH, *A.* 250, 268). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich langsam oberhalb 225°. Leicht löslich in Wasser. Luftbeständig. Wird beim Erhitzen mit konz. Kalilauge langsam unter Entwicklung eines deutlichen Geruchs nach Methylamin zersetzt.

**3. 2.5-Dimethyl-oxazol**  $C_6H_7ON = \begin{array}{c} HC - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

**2.5-Dimethyl-thiazol**  $C_6H_7NS = \begin{array}{c} HC - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Entsteht in geringer Menge

beim Eintragen von Sulfurylchlorid in eine mit Bariumcarbonat versetzte äther. Lösung von Propionaldehyd und Kochen des Reaktionsprodukts mit Thioacetamid (HUBACHER, *A.* 259, 240). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp<sub>734</sub>: 148,9—150,9° (korr.) (H.); Kp<sub>758</sub>: 153° (korr.) (GABRIEL, *B.* 43 [1910], 1287). Mit Wasserdampf flüchtig (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). Schwerer löslich in Wasser als 2.4-Dimethyl-thiazol (H.). —  $2C_6H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ . Säulen. F: 202° (H.), 213—214° (Zers.) (G.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 166—167° (H.), 172° (G.). Schwer löslich in Wasser (H.).

#### 4. Stammkerne $C_6H_9ON$ .

**1. 3.4.5-Trimethyl-isoxazol**  $C_6H_9ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . Zur Konstitution vgl.

DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 59, 426; DUN., GOULDING, *Soc.* 77, 1268. — Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch (SSOKOLOV, *Ж.* 18, 282) und kryoskopisch in Benzol und Eisessig (DUN., *Dy.*, *Soc.* 59, 414) bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von Nitroäthan mit alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100—120° sowie beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten oder -hydroxyden in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Ss., *Ж.* 18, 277; 19, 384; 20, 579; *B.* 19 Ref., 540; 21 Ref., 710; DUN., *Dy.*, *Soc.* 59, 411, 412, 413). Beim Erhitzen von Methylacetylacetat mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (DUN., *Dy.*, *Soc.* 59, 428). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit (Ss., *Ж.* 18, 282). F: 3,5° (DUN., *Dy.*). Kp<sub>250</sub>: 134° bis 135° (DUN., *Dy.*); Kp<sub>772</sub>: 175° (korr.) (Ss., *Ж.* 18, 282; 20, 582); Kp: 171° (korr.; geringe Zers.) (DUN., *Dy.*). Mit Wasserdampf flüchtig (DUN., *Dy.*). D<sub>4</sub>: 1,0001 (Ss., *Ж.* 18, 283; 19, 582); D<sub>1</sub>: 0,9956; D<sub>2</sub>: 0,9859; D<sub>3</sub>: 0,9788 (DUN., *Dy.*). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4473; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4608; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,4673; n<sub>D</sub><sup>35</sup>: 1,4733 (DUN., *Dy.*). Magnetisches Drehungsvermögen: DUN., *Dy.* Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer in Wasser (DUN., *Dy.*). Unlöslich in konz. Ammoniak oder konz. Kalilauge, löslich in nicht zu stark verdünnten Säuren; unzersetzt löslich in rauchender Salpetersäure (DUN., *Dy.*). — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure Essigsäure und Oxalsäure (DUN., *Dy.*). Liefert beim Erwärmen mit Permanganat-Lösung Essigsäure, bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure oder mit Aluminiumamalgam und verd. Schwefelsäure Essigsäure, Ammoniak und einen sekundären Alkohol, vielleicht Butanol-(2) (DUN., *Dy.*). Bleibt beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr

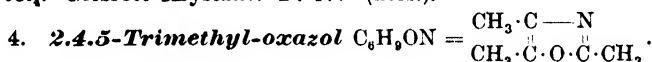
auf 200° größtenteils unverändert (DUN., DY.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in wäbr. Äther 2-Amino-3-methyl-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 792) (DUN., DY.; vgl. CLAISEN, B. 24, 3912). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Ammoniak, Acetonitril, Methan und Äthan (DUN., DY.). Einw. von Chlor oder Brom: DUN., DY. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100° erhält man ein Chlorderivat  $C_6H_5ONCl(?)$ , etwas Ammoniumchlorid und andere Produkte (DUN., DY.). Wird von konz. Salzsäure selbst bei längerem Erhitzen auf 130° nur wenig unter Bildung von Essigsäure angegriffen (DUN., DY.). Zersetzt sich nur wenig beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im Rohr auf 100—120°; zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge im Rohr auf 180° nur zu einem geringen Teil in Essigsäure und Ammoniak (DUN., DY.). —  $C_6H_5ON + AuCl_3$ . Krystalle (DUN., DY.). —  $C_6H_5ON + HgCl_2$ . Krystalle. Zerfällt schon beim Liegen an der Luft oder beim Erhitzen in wäbr. Lösung in die Komponenten (DUN., DY.).



**2-Methyl-4-äthyl-thiazol**  $C_6H_9NS = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Man behandelt Methylacetessigester mit Brom in kaltem Äther, kondensiert das Reaktionsprodukt mit Thioacetamid, verseift mit alkoh. Natronlauge und destilliert das rohe Natriumsalz der  $\alpha$ -[2-Methylthiazolyl-(4)]-propionsäure mit Kalk (RUBLEW, A. 250, 263). — Öl.  $K_{p115}$ : 169—171° (korr.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen. F: 138—139°. —  $2C_6H_9NS + 2HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe Prismen. F: 182—183° (Zers.). — Pikrat. Citronengelbe Prismen (aus Wasser). F: 114—115°.



**4-Methyl-2-äthyl-thiazol**  $C_6H_9NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Aus Thiopropionsäureamid und Chloracetone in Alkohol (HUBACHER, A. 250, 230). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit.  $K_{p72.5}$ : 160.6—161° (korr.). Mischbar mit Alkohol und Äther; schwer löslich in kaltem Wasser; die wäbr. Lösung entmischt sich beim Erwärmen. —  $2C_6H_9NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. F: 177° (Zers.).



**2.4.5-Trimethyl-thiazol**  $C_6H_9NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Bei gelindem Erwärmen von Thioacetamid mit rohem Methyl- $\alpha$ -chloräthyl-keton (RUBLEW, A. 250, 258). — Öl.  $K_{p117.5}$ : 166.5—167.5° (korr.).  $D_4^{20}$ : 1,0130. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung entmischt sich beim Erwärmen. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (aus salzsaurer Lösung). F: 173—174°. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155—156°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Tafelchen. F: 118—119°. —  $2C_6H_9NS + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen. F: 232—233° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 133°.

## 5. 3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-propyl-isoxazol $C_7H_{11}ON =$

$\begin{array}{c} HC - C \cdot CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} HC - C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Beim Behandeln von Butyrylacetone mit salzsaurem Hydroxylamin in wäbrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Soda (BOUVEAULT, BONGERT, Bl. [3] 27, 1087). — Stark riechendes Öl.  $K_{p20}$ : 75—76°.

**6. 5-n-Amyl-isoxazol**  $C_8H_{13}ON = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Beim Kochen von n-Amylpropionaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in wäbrig-alkoholischer Lösung (MOUREU, DELANGE, C. r. 138, 1341; Bl. [3] 31, 1336). — Aromatisch riechendes Öl.  $K_{p14}$ : 87—87.5°.  $D_4^{20}$ : 0,954.

## 7. Stammkerne $C_9H_{15}ON$ .

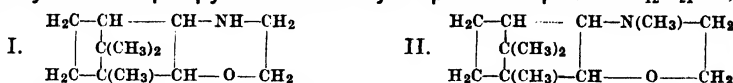
**1. 5-n-Hexyl-isoxazol**  $C_9H_{15}ON = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf n-Hexylpropionaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (MOUREU, DELANGE, C. r. 138, 1341; Bl. [3] 31, 1336). — Aromatisch riechendes Öl.  $K_{p15}$ : 103—104°.  $D_4^{20}$ : 0,943.



2. **3.4.5-Triäthyl-isoxazol**  $C_9H_{13}ON = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (DUNSTAN, DYMOND, Soc. 59, 431). — B. Beim Erhitzen von 1-Nitro-propan mit konzentrierter wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung auf  $100^\circ$  (DUN., DY.). — Flüssig. Kp:  $214^\circ$  (korr.).  $D_{15}^{25}$ : 0,9382. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Propionsäure.

8. **3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-isohexyl-isoxazol**  $C_{10}H_{17}ON = \begin{array}{c} HC - \dot{C} \cdot CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} HC - \dot{C} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 2-Methyl-nonandion-(6.8) (LESER, Bl. [3] 27, 65). — Kp<sub>27</sub>:  $126-128^\circ$ .

9. **8-Methyl-5.8-isopropyliden-hexahydrophenmorpholin**  $C_{12}H_{21}ON$ , Formel I.



**4.8-Dimethyl-5.8-isopropyliden-hexahydrophenmorpholin**, „Methylcamphanmorpholin“  $C_{13}H_{23}ON$ , Formel II. B. Bei der Reduktion von Methylcamphenmorpholin (S. 22) mit Natrium und Alkohol (DUDEN, A. 307, 197). — Nadeln (aus Ligroin), Prismen (aus Wasser). F:  $101^\circ$ . Kp:  $252-254^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Methyljodid bei Zimmertemperatur ein Jodmethylat [Blättchen (aus Wasser). Zerfällt oberhalb  $250^\circ$  wieder in die Komponenten; Chloroplatinat: Prismen; zersetzt sich bei  $127^\circ$ ]. — Pikrat. Prismen (aus wenig Wasser). F:  $195^\circ$ . Leicht löslich in Äther.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON$ .

### 1. Stammkerne $C_9H_{13}ON$ .

1. **5-[ $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -pentenyl]-isoxazol**  $C_9H_{13}ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Aus 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-al-(8) und Hydroxylamin in verd. Alkohol (LESER, C. r. 128, 371). — Kp<sub>16</sub>:  $113-114^\circ$ . Unlöslich in Alkalilauge. — Gibt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung das Nitril der 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-säure-(8).

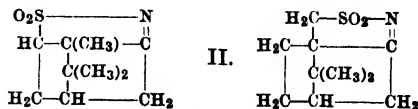
2. **4.5(oder 3.4) - Dimethyl - 3(oder 5) -  $\gamma$  - butenyl - isoxazol**  $C_9H_{13}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C - C \cdot CH_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-octen-(7)-dion-(2.4) und Hydroxylamin (LESER, Bl. [3] 27, 66). — Kp<sub>20</sub>:  $112-114^\circ$ .

### 2. Stammkerne $C_{10}H_{15}ON$ .

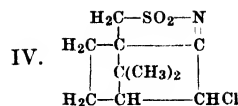
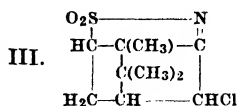
1. **5(oder 3)-Methyl-3(oder 5)-[ $\delta$ -methyl- $\gamma$ -pentenyl]-isoxazol**  $C_{10}H_{15}ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ CH_3 \cdot C - C \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von Acetylmethylheptonon (Bd. I, S. 804) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in Alkohol auf dem Wasserbad (BARBIER, LESER, Bl. [3] 17, 749). — Kp<sub>14</sub>:  $118-119^\circ$ .

#### 2. Derivat eines Stammkerns $C_{10}H_{15}ON$ .

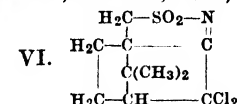
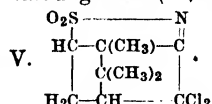
Sultam der [d-Campher]-imid-sulfonsäure-(6 oder 14), Anhydro-[d-campher- $\beta$ -sulfamid]  $C_{10}H_{15}O_2NS$ , Formel I oder II, bzw. desmotrope Formen. B. Aus [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure-chlorid und verd. Ammoniak (ARMSTRONG, LOWRY, Soc. 81, 1448; vgl. REYCHLER, Bl. [3] 19, 124). Aus [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure-amid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (A., L.), beim Behandeln mit konz. Mineralsäuren (A., L.) oder mit Natriumäthylat-Lösung (L., MAGSON, Soc. 89, 1046). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $220^\circ$  (R.),  $223^\circ$  (A., L.).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-33,5^\circ$  (Chloroform; c = 5) (A., L.).



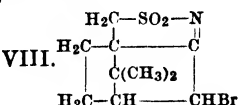
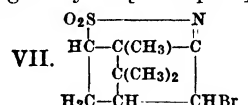
**Anhydro- $[\alpha$ -chlor-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{14}O_2NClS$ , Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid mit Acetanhydrid oder Salzsäure (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1455). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig), Tafeln (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 710).  $F: 167^\circ$  (A., L.).  $[\alpha]_D^{25}: +59,5^\circ$  (Aceton;  $c = 5$ ) (A., L.). — Geht bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung teilweise in eine (nicht beschriebene) stereoisomere Verbindung über (L., MAGSON, *Soc.* **89**, 1048).



**Anhydro- $[\alpha, \alpha'$ -dichlor-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{13}O_2NCl_2S$ , Formel V oder VI. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von [d-Campher]- $\beta$ -sulfamid,  $\alpha$ -Chlor-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid oder Anhydro-[ $\alpha$ -chlor-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid] in heißem Eisessig (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1457). — Prismen (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 711).  $F: 176^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25}: +6^\circ$ . — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig Anhydro-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid.

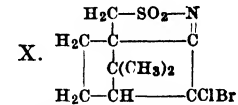
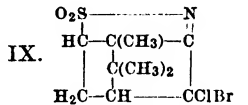


**Anhydro- $[\alpha$ -brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{14}O_2NBrS$ , Formel VII oder VIII bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid mit Acetanhydrid (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1453). Im Gemisch mit dem  $\alpha'$ -Stereoisomeren bei der Einw. von Brom auf [d-Campher]- $\beta$ -sulfamid in Eisessig bei ca.  $100^\circ$  oder beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid mit konz. Bromwasserstoffsäure (A., L.). — Prismen (aus Aceton), Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 710).  $F: 186^\circ$  (A., L.).  $[\alpha]_D^{25}: +99,3^\circ$  (Aceton;  $c = 5$ ) (A., L.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 1343. — Gibt bei der Reduktion Anhydro-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid (A., L.). Geht bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung teilweise in die stereoisomere  $\alpha'$ -Verbindung (s. u.) über (L., MAGSON, *Soc.* **89**, 1048).



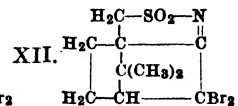
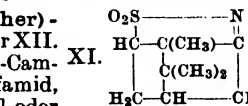
**Anhydro- $[\alpha'$ -brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{14}O_2NBrS$ , Formel VII bezw. VIII, bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren  $\alpha$ -Verbindung (s. o.) bei der Einw. von Brom auf [d-Campher]- $\beta$ -sulfamid oder bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure auf  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1455). —  $F: 166^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25}: +40,5^\circ$  (Aceton;  $c = 5$ ).

**Anhydro- $[\alpha$ -chlor- $\alpha'$ -brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{13}O_2NClBrS$ , Formel IX oder X. *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid und Brom (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1459). — Nadeln (aus Eisessigsäure), Prismen (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 712).  $F: 174^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25}: +2,4^\circ$  (Aceton;  $c = 5$ ).



**Anhydro- $[\alpha'$ -chlor- $\alpha$ -brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{13}O_2NClBrS$ , Formel IX oder X. *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid und Chlor (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1459). — Prismen (aus Aceton), Nadeln (aus Essigsäure). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 712).  $F: 194^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25}: -42,2^\circ$  (Aceton;  $c = 5$ ).

**Anhydro- $[\alpha, \alpha'$ -dibrom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid]**  $C_{10}H_{13}O_2NBr_2S$ , Formel XI oder XII. *B.* Bei der Einw. von Brom in Eisessig auf [d-Campher]- $\beta$ -sulfamid,  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid, Anhydro- $[\alpha$ -brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid] oder Anhydro- $[\alpha'$ -brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfamid] (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1458). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 711).  $F: 195^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25}: -7,2^\circ$  (Aceton;  $c = 5$ ). — Bei der Reduktion entsteht Anhydro-[d-campher]- $\beta$ -sulfamid (A., L.). Geht bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung nicht in eine stereoisomere Verbindung über (L., MAGSON, *Soc.* **89**, 1048).



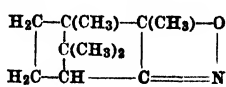
### 3. Stammkerne $C_{11}H_{17}ON$ .

1.  $\alpha$ - $[\alpha$ -Furyl]- $\beta$ - $[\alpha$ -piperidyl]- $\delta$ -than  $C_{11}H_{17}ON =$   
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$

*B.* Bei der Reduktion von  $\alpha$ - $[\alpha$ -Furyl]- $\beta$ - $[\alpha$ -pyridyl]-äthylen (S. 60) mit Natrium und absol. Alkohol (MERCK, *B.* **21**, 2711). — Flüssig. Riecht

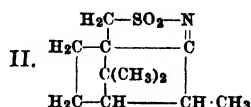
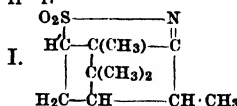
piperidinartig. Kp: 245—247°. —  $C_{11}H_{17}ON + HCl$ . Krystalle. F: 145—148°. —  $C_{11}H_{17}ON + HBr$ . Gelbliche Krystalle. F: 133—135°. —  $C_{11}H_{17}ON + HI$ . Nadeln. F: 119—121°.

2. **Oximanhydrid des 2-Methyl-camphanol-(2)-ons-(3)**  $C_{11}H_{17}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem  $\alpha$ -Oxim des 2-Methyl-camphanol-(2)-ons-(3) (Bd. VIII, S. 15) beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure oder aus den stereoisomeren  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Oximen beim Kochen mit 10—15%iger Kalilauge oder beim Behandeln mit 10%iger Schwefelsäure (FORSTER, Soc. 87, 239). — Öl. Riecht nach Campher. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf.  $[\alpha]_D^{20}$ : +70,3° (Chloroform; c = 1).

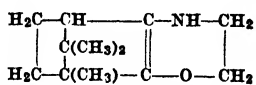


### 3. Derivat eines Stammkerns $C_{11}H_{17}ON$ .

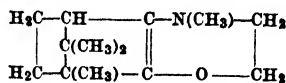
Sultam der 3-Methyl-campherimid-sulfonsäure-(6 oder 1<sup>1</sup>), Anhydro-[ $\alpha$ -methyl-campher- $\beta$ -sulfamid]  $C_{11}H_{17}O_2NS$ , Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. B. Man erwärmt  $\alpha$ -Methyl-campher- $\beta$ -sulfamid mit konz. Salzsäure bis zur erfolgten Auflösung (GLOVER, Soc. 93, 1297). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 167,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol.



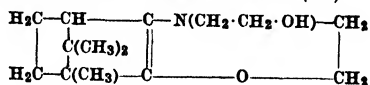
4. **8-Methyl-5.8-isopropyliden-5.6.7.8-tetrahydro-phenmorpholin**, „Camphenmorpholin“  $C_{13}H_{19}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. In geringer Menge beim Erhitzen von 3-Amino-campher mit 1 Mol Äthylenoxyd auf 100° und anschließenden Destillieren des Reaktionsprodukts oder Kochen mit verd. Schwefelsäure (DUDEN, A. 307, 193; KNORR, D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; Frdl. 5, 811). — Öl von intensivem, eigentümlich süßlichem Geruch.  $Kp_{751}$ : 241—243° (D.). Mit Wasserdampf leicht flüchtig (K.). — Pikrat  $C_{13}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 196—198° (D.).



4.8-Dimethyl-5.8-isopropyliden-5.6.7.8-tetrahydro-phenmorpholin, „Methylcamphenmorpholin“  $C_{15}H_{21}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-[Methyl-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-campher beim Destillieren oder beim Kochen mit 20—30%iger Schwefelsäure (DUDEN, A. 307, 195; KNORR, D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; Frdl. 5, 811). — Gelbliches Öl von intensivem, süßlichem Geruch.  $Kp_{755}$ : 240—241° (D.). Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkel und nimmt dabei eine grünliche Fluoreszenz an (D.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methylcamphenmorpholin (S. 20) (D.). Mit Methyljodid in Methanol entsteht ein bei 194° schmelzendes und aus Alkohol-Äther in Säulen kristallisierendes Jodmethylat (D.). — Chloroplatinat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 204—205° (Zers.) (D.). — Pikrat  $C_{15}H_{21}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Blättchen (aus Wasser). F: 208° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (D.).



8-Methyl-4-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-5.8-isopropyliden-5.6.7.8-tetrahydro-phenmorpholin, „Oxäthylcamphenmorpholin“  $C_{14}H_{23}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-[Bis-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-campher beim Erhitzen mit 40%iger Schwefelsäure oder 20%iger Salzsäure im Rohr auf 120—130° (DUDEN, A. 307, 192; KNORR, D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; Frdl. 5, 811). — Gelbliches Öl.  $Kp_{35}$ : ca. 190° (K.);  $Kp_{70}$ : 205—210° (D.);  $Kp_{140}$ : ca. 240° (D.). — Mit Wasserdampf schwer flüchtig (D.; K.). — Hydrojodid. Blättchen (aus Wasser). F: 169—170° (D.). — Pikrat  $C_{14}H_{23}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Wasser). F: 127° (D.).



## E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}ON$ .

### 1. Stammkerne $C_7H_7ON$ .

1. **Isobenzaldoxim**, **Benzisaldoxim**  $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} NH$ . Vgl. die Benzaldoxime, Bd. VII, S. 218, 221. Zur Konstitution vgl. S. 1 und Ergw. Bd. VII/VIII, S. 121 Anm. 1.

**N-Methyl-isobenzaldoxim**<sup>1)</sup>  $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH: N(:O) \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid bezw. Hydrobromid entsteht beim Erwärmen von Benz-

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 4

aldehyd mit salzsaurem oder bromwasserstoffsäurem N-Methyl-hydroxylamin in Alkohol (BECKMANN, A. 365, 205; SCHEIBER, A. 365, 225, 235); aus diesen Salzen erhält man die freie Base durch Einw. von Ammoniak auf eine Suspension in Benzol (SCH.). Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von 1 Mol Methylbromid auf 1 Mol  $\alpha$ -Benzaldoxim in absol. Methanol erst bei Zimmertemperatur, zuletzt bei 60° im Autoklaven (SCH., A. 365, 225; vgl. a. LUXMOORE, Soc. 69, 183). N-Methyl-isobenzaldoxim entsteht in Form seiner Natriumjodid-Verbindung (s. u.) neben O-Methyl- $\beta$ -benzaldoxim (Bd. VII, S. 223) beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von  $\beta$ -Benzaldoxim, Methyljodid und Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, B. 23, 2177; G., KJELLIN, B. 24, 2810, 2812). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 82° (G., KJ.), 83–83,5° (BE., A. 365, 206; SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin (G., KJ.; BE.). Ist hygroskopisch (SCH.). Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf (G., KJ.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BRADY, Soc. 105, 2113. — Reduziert FEHLINGSche Lösung (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Benzaldehyd und N-Methyl-hydroxylamin (L.; G., KJ.). Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methylamin (L.). Beim Behandeln von bromwasserstoffsäurem N-Methyl-isobenzaldoxim mit Ammoniak in Alkohol entsteht neben freiem N-Methyl-isobenzaldoxim O-Methyl-benzaldoxim; beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension in Benzol erhält man ausschließlich N-Methyl-isobenzaldoxim (SCH.). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther N-Methyl-benzamid (BE., A. 365, 208). Bei der Einw. von 1 Mol Phenylisocyanat in Benzol bei Zimmertemperatur

entsteht 2-Methyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5) 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{O} \text{ (Syst. No. 4547)}$$

(G., KJ.; BE., A. 365, 207). — N-Methyl-isobenzaldoxim gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine hellrote Färbung (BE., A. 365, 206).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HCl}$ . Krystalle. F: 140°; außerordentlich hygroskopisch (SCHEIBER, A. 365, 235; vgl. a. BECKMANN, A. 365, 206). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . F: ca. 95–100° (SCH.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HBr}$ . Schmilzt wasserfrei bei 124°; ist sehr hygroskopisch (SCH.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. F: 67–68,5° (SCH.), 67–67,5° (LUXMOORE, Soc. 69, 183). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HI}$ . Gelbe Krystalle. F: 128° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol; wird an der Luft braun (BE., A. 367, 287). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HI}$ . Wurde nicht rein erhalten. Hellgelb. F: 78–79° (BE., A. 367, 287). — Über zwei Periodide, die annähernd den Formeln  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HI} + 2\text{I}$  (rotviolett; F: 118°) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HI} + 4\text{I}$  (schwarzviolett; F: 92°) entsprechen, vgl. BE., A. 367, 288. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{NaI}$ . Krystallinisch. F: 69–72°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Äther; zerfließt an der Luft; zerfällt in wäßr. Lösung quantitativ in die Komponenten (kryoskopisch nachgewiesen) (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2810). — Verbindung mit Calciumchlorid. Nadeln (G., KJ.).

N-Äthyl-isobenzaldoxim  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

$\text{C}_8\text{H}_{11}$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta$ -Benzaldoxim mit Äthyljodid in alkoh. Natronlauge auf 50° bis 60° (BECKMANN, B. 22, 1536). Die Verbindung mit Natriumjodid entsteht beim Erwärmen von  $\beta$ -Benzaldoxim mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2313). — Hellgelbes Öl. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° Äthylamin (B.). — Verbindung mit Natriumjodid. Krystalle. F: 67–70° (G., KJ.).

N-Phenyl-isobenzaldoxim  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

$\text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure an einer Platin-Kathode (GATTERMANN, B. 29, 3040; BAYER & Co., D. R. P. 96564; C. 1898 II, 80; Frl. 5, 58). Durch Einw. von Benzaldehyd auf N-Phenyl-hydroxylamin in der Wärme (PLANCHER, PICCININI, R. A. L. [5] 14 II, 38), auf N-Phenyl-hydroxylamin in Wasser oder Alkohol bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, B. 27, 1556) oder auf salzsaures N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur (BECKMANN, A. 365, 203). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 112° (BE., A. 367, 273), 113,5° (BAM., WEITNAUER, B. 55 [1922], 3376 Anm. 2). Kryoskopisches Verhalten in Azoxybenzol: BRUN, R. A. L. [5] 11 II, 191. — Liefert beim Oxydieren mit Ferrichlorid Nitrosobenzol (G.). Reduziert heiße FEHLINGSche Lösung (BAM.). Gibt beim Erwärmen mit Säuren Benzaldehyd und 4-Amino-phenol (BAM.; G.). Beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure in der Kälte entstehen Benzaldehyd und N-Phenyl-hydroxylamin (BAM.). Bei der Einw. von 1 Mol Phenylisocyanat entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 170° [2,3,4-Triphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5)(?) (ANGELL, CASTELLANA, R. A. L. [5] 14 II, 659). — Hydrochlorid. Gelbliche Krystalle (BE., A. 365, 203). —  $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HI} + 2\text{I}$ . B. Aus 2 Mol N-Phenyl-isobenzaldoxim und 3 Atomen Jod in Benzol auf dem Wasserbad (BE., A. 367, 273, 291). Braunrote Krystalle (aus Benzol, Äthylbromid oder Äthyljodid). F: 101–102°. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder Äther; unlöslich in Ligroin und Petroläther.

**N-o-Tolyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:$

$N:(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Nitro-toluol in Gegenwart von Benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure an einer Platin-Kathode (GATTERMANN, *B.* 29, 3041). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119—120° (G.), 117—118° (BECKMANN, *A.* 367, 278). —  $2C_{14}H_{13}ON + HI + 2I$ . *B.* Aus 2 Mol N-o-Tolyl-isobenzaldoxim und 3 Atomen Jod in Benzol auf dem Wasserbad (*B.*, *A.* 367, 278, 291). Gelbrote Nadelchen (aus Äthyljodid). F: 93—94°.

**N-m-Tolyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:$

$N:(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitro-toluol in Gegenwart von Benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure an einer Platin-Kathode (GATTERMANN, *B.* 29, 3041). Aus N-m-Tolyl-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, *A.* 367, 273, 279). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 91—92° (*B.*), 95—96° (G.). — Liefert beim Oxydieren m-Nitroso-toluol (G.). —  $2C_{14}H_{13}ON + HI + 2I$ . Goldgrüne Nadelchen (aus Benzol). F: 85—86° (*B.*, *A.* 367, 279, 291).

**N-p-Tolyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:$

$N:(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitro-toluol in Gegenwart von Benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure an einer Platin-Kathode (GATTERMANN, *B.* 29, 3041; BAYER & Co., D. R. P. 96564; *C.* 1898 II, 80; *Frdl.* 5, 58). Aus N-p-Tolyl-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, *A.* 367, 273, 276). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125° (BE.), 123—124° (G.). — Liefert beim Oxydieren 4-Nitroso-toluol (G.). —  $2C_{14}H_{13}ON + HI + 2I$ . *B.* Aus N-p-Tolyl-isobenzaldoxim beim Erwärmen mit Jod in Benzol auf dem Wasserbad oder bei kurzer Einw. von Jodwasserstoff in Benzol in der Kälte (BE., *A.* 367, 276, 286). Rotgelbe Krystalle (aus Chloroform oder Äthylbromid). F: 137—138°. —  $2C_{14}H_{13}ON + HI + 3I$ . Die Einheitlichkeit ist fraglich. *B.* Bei längerem Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von N-p-Tolyl-isobenzaldoxim in Benzol (BE.). Rot. F: 144—145°.

**N-Benzyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:$

$N:(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von  $\beta$ -Benzaldoxim, Benzylchlorid und Natriumäthylat in Methanol (BECKMANN, *B.* 22, 435). Aus salzsäurem N-Benzyl-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BECK., *B.* 22, 438). Entsteht neben anderen Produkten bei 5-monatigem Durchleiten von Luft durch eine Lösung von N-Benzyl-hydroxylamin in Wasser (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* 33, 3196, 3200). Aus N,N-Dibenzyl-hydroxylamin beim Oxydieren mit Kaliumferricyanid in Alkalilauge + Äther (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 223) oder besser mit Kaliumdichromat in Essigsäure (BEH., KÖNIG, *A.* 263, 191).

Nadeln (aus Äther). F: 81—82° (BECKMANN, *B.* 22, 435; BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 223), 82,5—83° (BA., Sz.). — Gibt bei der Reduktion Dibenzylamin und geringere Mengen einer Verbindung  $C_{18}H_{19}N_2$  (S. 25) (BEH., L.). Bei der Einw. von Jod in Benzol entsteht eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung  $2C_{14}H_{13}ON + 3I$  (rotbraune Krystalle aus Äthylbromid; F: 108—109°) (BECK., *A.* 367, 280). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,71) im Rohr auf 175° erhält man Benzylamin und eine geringe Menge Benzoesäure (BECK., *B.* 22, 1534; 23, 3333). N-Benzyl-isobenzaldoxim liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Benzaldehyd und N-Benzyl-hydroxylamin (BECK., *B.* 22, 438; BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* 33, 3200); auch beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf dem Wasserbad entsteht N-Benzyl-hydroxylamin (BECK., *B.* 26, 2280). Chlorwasserstoff in heißem Benzol wirkt auf N-Benzyl-isobenzaldoxim nicht ein (BECK., *B.* 23, 3332; 26, 2280). Beim Erwärmen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig + Acetanhydrid (BECKMANNsche Mischung) im Rohr auf dem Wasserbad tritt Umlagerung in N-Benzyl-benzamid ein (BECK., *B.* 26, 2280). N-Benzyl-isobenzaldoxim lagert sich in N-Benzyl-benzamid ferner um beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid in Benzol (BECK., *B.* 23, 3332; 26, 2280), bei gelindem Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in Benzol (BECK., *B.* 23, 3332; 26, 2273, 2277) und beim Behandeln mit Phthalylchlorid in warmem Benzol oder ohne Lösungsmittel (BECK., *B.* 37, 4139). Beim Behandeln von N-Benzyl-isobenzaldoxim mit Acetylchlorid in Äther und Eindampfen des Reaktionsgemisches an feuchter Luft erhält man O-Acetyl-N-benzyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 23); analog reagiert Benzoylchlorid in Äther bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (BECK., *B.* 26, 2282, 2632). Beim Kochen mit Benzoylchlorid ohne Lösungsmittel entsteht Dibenzoylbenzylamin (BECK., *B.* 26, 2275). N-Benzyl-isobenzaldoxim gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid bei Zimmertemperatur vorwiegend N-Benzyl-benzamid, bei Siedetemperatur außerdem Acetyl-benzoylbenzylamin (BECK., *B.* 26, 2278); beim Erhitzen mit Benzoesäurehydrid auf 120—180° entsteht Dibenzoylbenzylamin (BECK., *B.* 26, 2275). N-Benzyl-isobenzaldoxim liefert bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in Benzol auf dem Wasserbad N-Benzyl-benzamid, benzolsulfonsaures

Ammonium und benzolsulfonsaures Tribenzylamin (BECK., *B.* 37, 4136); beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge erhält man ausschließlich N-Benzyl-benzamid (BECK., *B.* 37, 4138). N-Benzyl-isobenzaldoxim gibt bei der Umsetzung mit 1 Mol Phenylisocyanat ohne Lösungsmittel bei 60—100° oder in Benzol bei Zimmertemperatur 2-Benzyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5) (BECK., *B.* 23, 1683, 3335; 27, 1957; BECK., FELLRATH, *A.* 273, 28; vgl. a. GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2748). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad Benzaldehydphenylhydrazon und N-Benzyl-hydroxylamin (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 II, 161). —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Krystalle. F: 146—148° (BECK., *B.* 22, 437).

Verbindung  $C_{14}H_{13}N_2$ , vielleicht  $\alpha,\alpha'$ -Bis-benzylamino-dibenzyl  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHAMBERG, *B.* 53 [1920], 1330. — B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von N-Benzyl-iso-benzaldoxim (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 225). — Nadeln. F: 149°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[2-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}ONCl = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$ . B. Beim Schütteln von salzsaurem N-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin mit Benzaldehyd in Natriumdicarbonat-Lösung (WEGENER, *A.* 314, 235). Beim Kochen von N-Benzyl-2-chlor-isobenzaldoxim mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol (W.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75—77°. — Geht beim Kochen mit einer geringen Menge Natriumäthylat teilweise in N-Benzyl-2-chlor-isobenzaldoxim über.

N-[4-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}ONCl = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus salzsaurem N-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (NEUBAUER, *A.* 298, 196). Entsteht in Form der Additionsverbindung mit N-Benzyl-4-chlor-isobenzaldoxim (s. S. 28) beim Kochen von N-Benzyl-4-chlor-isobenzaldoxim mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol (N.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Lagert sich beim Kochen mit einer geringen Menge Natriumäthylat in alkoh. Lösung teilweise in N-Benzyl-4-chlor-isobenzaldoxim um.

N-[4-Brom-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}ONBr = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br$ . B. Entsteht neben dem (nicht näher beschriebenen) isomeren O-[4-Brom-benzyl]-äther beim Behandeln von  $\beta$ -Benzaldoxim mit 4-Brom-benzylbromid (KJELLIN, KUYLENTJERNA, *B.* 30, 1898). — Tafeln (aus Alkohol). F: 128°.

N-[2-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus  $\beta$ -Benzaldoxim und 2-Nitro-benzylhalogenid (KJELLIN, KUYLENTJERNA, *B.* 30, 517). — Fast farblose Nadeln. F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure N-[2-Nitro-benzyl]-hydroxylamin.

N-[3-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Bei der Einw. von warmer Natriumäthylat-Lösung auf N-Benzyl-3-nitro-isobenzaldoxim (BEHREND, *A.* 265, 243). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 114—115°; fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther (B.). — Wird beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung teilweise in N-Benzyl-3-nitro-isobenzaldoxim umgelagert (WEGENER, *A.* 314, 233). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure N-[3-Nitro-benzyl]-hydroxylamin und Benzaldehyd (B.).

N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus salzsaurem oder schwefelsaurem N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BEHREND, KÖNIG, *B.* 23, 2751; *A.* 263, 199). Entsteht neben N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim beim Schütteln einer äther. Lösung von N-Benzyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin mit einer Lösung von Kaliumferriäthanid in Kalilauge (B., K.). Bei der Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat auf N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim in Alkohol in der Wärme (B., *A.* 265, 240). — Nadeln (aus Alkohol bei schnellem Abkühlen); F: 113,5—114,5°; die Nadeln wandeln sich beim Aufbewahren in der alkoh. Mutterlauge oder beim Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther in Blättchen vom Schmelzpunkt 105—107° um (B., K.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (B., K.). — Geht bei der Einw. von warmer Natriumäthylat-Lösung teilweise in N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim über (B., *A.* 265, 243). Liefert beim Behandeln mit Salzsäure Benzaldehyd und N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin (B., K., *A.* 263, 200). — Additionelle Verbindung mit N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim s. S. 31.

N-[2,5-Dimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot HC \leq O \rightarrow N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . B. Durch elektrolytische Reduktion von Nitro-p-xylo bei Gegenwart von Benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure an einer Platin-Kathode

(GATTERMANN, *B.* 29, 3042). — Nadeln (aus Ligroin). F: 129—130°. — Liefert bei der Oxydation Nitroso-p-xylol.

**N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Aus N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin und Benzaldehyd in warmem Alkohol (BAMBERGER, RISING, *B.* 33, 3630). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101,5—102°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Wird durch verd. Mineralsäuren in die Ausgangsmaterialien gespalten.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-isobenzaldoxim**  $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot C_{10}H_7$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von N- $\alpha$ -Naphthyl-hydroxylamin und Benzaldehyd auf dem Wasserbad (SCHEIBER, *J. pr.* [2] 78, 75). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 106,5°; leicht löslich in Benzol, löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin (SCH.). — Zersetzt sich allmählich am Licht (SCH.). Gibt beim Erhitzen mit Benzoessäureanhydrid auf 110—115° 1-Benzamino-naphthol-(2) (SCH., BRANDT, *J. pr.* [2] 78, 87).

**N-[4-Methoxy-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Benzaldehyd und N-[4-Methoxy-phenyl]-hydroxylamin (VORLÄNDER, *B.* 40, 1419). — Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. V.

**N-[4-Benzoyloxy-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man kocht Benzoessäure-[4-nitro-phenylester] mit Zinkstaub, 60%igem Alkohol und Calciumchlorid, filtriert und schüttelt das Filtrat mit Benzaldehyd (WOHL, *B.* 36, 4151). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 205°.

**N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Hydroxylamino-benzaldoxim (Bd. XV, S. 44) und Benzaldehyd in Alkohol (BUHLMANN, EINHORN, *B.* 34, 3791; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 4027). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—172,5° (BA., D.), 164° (Zers.) (BU., EL.). Löslich in Alkalilaugen und konz. Ammoniak mit roter Farbe; nach einiger Zeit verschwindet die rote Farbe unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Produkts (BA., D.).

**N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-isobenzaldoxim**  $C_{15}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH_3$  bzw.

$C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH_3$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Benzaldehyd mit 1 Mol des Oxims des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) oder mit 1 Mol N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-isocetoxim (S. 4) in Alkohol (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* 40, 2241, 2255). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 221° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Aceton und siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Ligroin. Löslich in Alkalilaugen; fällt aus alkal. Lösung beim Neutralisieren wieder aus. — Wird bei Zimmertemperatur durch Alkalilaugen langsam, durch Salzsäure sofort unter Bildung von Benzaldehyd gespalten.

**N-[2-Äthoxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-isobenzaldoxim**  $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH_3$  bzw.

$C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2 Mol Benzaldehyd mit 1 Mol Oxim des Äthyläthers des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) in Alkohol (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* 40, 2257). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—192,5°; der Schmelzpunkt ist stark abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. — Wird durch Säuren rasch, durch Alkalien langsam hydrolysiert unter Bildung von Benzaldehyd.

**N-Aminoformyl-isobenzaldoxim, Isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid, „Benzalcarbamidoxim“**  $C_8H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \langle \overline{O} \rangle N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf eine aus Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung dargestellte Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III,

S. 96) in Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure (CONDUCHÉ, *C. r.* 140, 434; *Bl.* [3] 35, 418; *A. ch.* [8] 12, 554, 556; 13, 21, 64). Aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem  $\beta$ -Benzaldoxim und Kaliumcyanat in Wasser (*C.*, *C. r.* 140, 436; *Bl.* [3] 35, 430; *A. ch.* [8] 13, 23). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Kaliumcyanat auf  $\alpha$ -Benzaldoxim in salpetersaurer Lösung (*C.*, *Bl.* [3] 35, 430; *A. ch.* [8] 13, 22). Durch Einw. von Benzaldehyd auf eine Lösung von N-Aminoformyl-isoacetoxim (S. 5) (*C.*, *A. ch.* [8] 13, 70).

Nadeln (aus Benzol). F: 125° (Zers.) (CONDUCHÉ, *C. r.* 140, 434). 100 cm<sup>3</sup> Alkohol lösen bei 78° 58 g, bei 13° 5 g; löslich in Pyridin, Aceton, Eisessig, Essigester und warmem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther; 1 l Benzol löst bei Zimmertemperatur ca. 2 g (*C.*, *Bl.* [3] 35, 419; *A. ch.* [8] 12, 554; 13, 5). Löslich in konz. Schwefelsäure bei -10° ohne Zersetzung; 100 Tle. konz. Salpetersäure lösen bei 35° ca. 10 Tle., bei -10° ca. 2,5 Tle. (*C.*, *A. ch.* [8] 13, 12). Dichte und Brechungsindex von Lösungen in Eisessig: *C.*, *A. ch.* [8] 13, 93. — Liefert beim Erhitzen auf 150°  $\alpha$ -Benzaldoxim, Benzonitril, Kohlendioxyd und Ammoniak (*C.*, *A. ch.* [8] 12, 557). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Alkohol entstehen Benzylharnstoff und Ammoniak (*C.*, *C. r.* 140, 435; *Bl.* [3] 35, 424; *A. ch.* [8] 12, 565). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100—220° Benzonitril,  $\alpha$ -Benzaldoxim, Benzamid, Harnstoff und Kohlendioxyd (*C.*, *A. ch.* [8] 13, 5). Gibt beim Behandeln mit wäbr. Salzsäure Benzonitril, Ammoniak und Kohlendioxyd, mit alkoh. Salzsäure Benzamid und Ammoniak (*C.*, *C. r.* 140, 435, 616; *Bl.* [3] 35, 421; *A. ch.* [8] 12, 558, 562). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oberhalb 20° entsteht  $\alpha$ -Benzaldoxim neben anderen Produkten (*C.*, *A. ch.* [8] 13, 13). Benzalcarbamidoxim liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure bei Zimmertemperatur oder in der Wärme Benzonitril (*C.*, *A. ch.* [8] 13, 12). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung erhält man 2-Nitro-, 3-Nitro- und geringere Mengen 4-Nitro-isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid (*C.*, *A. ch.* [8] 13, 13). Beim Behandeln mit wäbriger oder alkoholischer Alkalilauge entstehen  $\alpha$ -Benzaldoxim und  $\beta$ -Benzaldoxim; bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung oder Barytwasser erhält man lediglich  $\alpha$ -Benzaldoxim; außerdem entsteht in allen Fällen Cyansäure (*C.*, *C. r.* 140, 436; *Bl.* [3] 35, 426; *A. ch.* [8] 12, 568).

N-Carboxymethyl-isobenzaldoxim, Isobenzaldoxim-N-essigsäure  $C_6H_5 \cdot O_2N = C_6H_5 \cdot HC \cdot \text{N} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : N(O) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Kaliumsalz des  $\beta$ -Benzaldoxims und chloressigsaurem Kalium in warmem Wasser (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 307). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 183° (Zers.). Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. — Reduziert heiße Kupferacetat-Lösung und heiße FÉHLING'sche Lösung. Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid-Lösung Benzaldehyd und Oximino-essigsäure. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Benzaldehyd und Aminoessigsäure. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Benzaldehyd und Hydroxylamino-essigsäure. Wird durch Kalilauge schnell unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt. — Gibt mit einer geringen Menge Ferrichlorid-Lösung eine gelbe Fällung, mit überschüssigem Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung.

N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot HC \cdot \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitrobenzoesäure bei Gegenwart von Benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure an einer Platin-Kathode (GATTERMANN, *B.* 29, 3042; BAYER & Co., D. R. P. 96564; *C.* 1898 II, 80; *Frdl.* 5, 58). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (Zers.); schwer löslich in heißem Alkohol (G.). — Liefert beim Oxydieren 3-Nitroso-benzoesäure (G.). Spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren oder Alkalien Benzaldehyd ab (G.).

N-[4-Acetamino-phenyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : N(O) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man reduziert 4-Nitro-acetanilid elektrolytisch in einem Gemisch aus Alkohol, Essigester, Natriumacetat und einer geringen Menge Eisessig an einer Platin-Kathode bei höchstens 40° und versetzt das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur mit Benzaldehyd (BRAND, STÖHR, *B.* 42, 2480). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 215°. Fast unlöslich in Benzol. — Reduziert warme ammoniakalische Silber-Lösung. Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge oder alkoholischer Salzsäure p,p'-Azoxyanilin und p-Phenylendiamin. Wird durch verd. Säuren und Alkalilaugen unter Bildung von p,p'-Azoxycetanilid zersetzt.

„Benzaldoximperoxyd“ („Azobenzonylhyperoxyd“)  $C_{14}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot \text{N} \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : N(O) \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Konstitution nach SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40; WIELAND, Priv.-Mitt.; ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm.; CIUSA, PARISI, *G.* 53 [1923], 671 Anm. 8; 55 [1925], 416, 419. — B. Neben Benznitrolsäure bei der Einw. von salpetriger Säure auf Phenylisonitromethan (Bd. V, S. 326)



(W., S., *B.* 39, 2525). Neben Dibenzenzylazoxim (Syst. No. 4496), Benzaldehyd und Benzoesäure bei der Oxydation von  $\alpha$ -Benzaldoxim oder  $\beta$ -Benzaldoxim durch Kaliumferricyanid in verdünnter alkalischer Lösung (BECKMANN, *B.* 22, 1589, 1591). Neben Dibenzenzylazoxim aus  $\alpha$ -Benzaldoxim durch Oxydation mit Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung unter Kühlung (PONZIO, BUSRI, *C.* 1906 II, 232; *G.* 36 II, 339). Beim Einleiten von Stickoxyden in die äther. Lösung von  $\alpha$ -Benzaldoxim oder  $\beta$ -Benzaldoxim (BE., *B.* 22, 1591). Bei Einw. von 1 Mol  $N_2O_4$  auf 1 Mol  $\alpha$ -Benzaldoxim in äther. Lösung, neben Benzaldehyd, Diphenylfuroxan (Syst. No. 4496) und Phenylidinitromethan (Po., *G.* 36 II, 288; *J. pr.* [2] 73, 495; *R. A. L.* [5] 15 II, 119). Durch Behandeln von  $\alpha$ -Benzaldoxim mit Amylnitrit (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 520; FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] 73, 253) oder Äthylnitrit (F., Z.) in kalter ätherischer Lösung. — Farblose Blättchen. Färbt sich an der Luft gelb (BE.). F: 114—116° (Zers.) (W., S.). Beim Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther erfolgt in geringem Maße Zersetzung (W., S.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und in Alkalien, schwer löslich in Eisessig, Phenol und Benzol, löslich bei gelindem Erwärmen in Chloroform (BE.) oder Benzol (M., C.). — Geht in warmem Chloroform oder Benzol gelöst rasch in Dibenzenzylazoxim über (BE.). Beim Kochen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung entsteht  $\alpha$ -Benzaldoxim (BE.). Beim Einleiten von Stickoxyden in die äther. Suspension bildet sich Diphenylfuroxan (BE.). — Mit Schwefelsäure + Phenol entsteht unter Zersetzung eine grüne Färbung, die beim Verdünnen in Rot und beim Versetzen mit Alkalien in Blaugrün übergeht (W., S.).

**N-Benzyl-2-chlor-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}ONCl = C_6H_4Cl \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

bezw.  $C_6H_4Cl \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln von N-Benzyl-hydroxylamin mit 2-Chlor-benzaldehyd und Natriumdicarbonat in Wasser (NEUBAUER, *A.* 298, 192; vgl. WEGENER, *A.* 314, 235). Beim Kochen von N-Benzyl-2-chlor-isobenzaldoxim mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol (W.). — Prismen (aus Ligroin). F: 86° (N.; W.). — Geht beim Kochen mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol teilweise in N-[2-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim über (W.).

**N-[2-Chlor-benzyl]-2-chlor-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$  bezw.  $C_6H_4Cl \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Beim Oxydieren von N.N-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydroxylamin mit Kaliumdichromat in Eisessig (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 396). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 98—99°. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure 2-Chlor-benzaldehyd und N-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin.

**N-Benzyl-4-chlor-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}ONCl = C_6H_4Cl \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_4Cl \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd, salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (NEUBAUER, *A.* 298, 197). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther. — Additionelle Verbindung aus 1 Mol N-Benzyl-4-chlor-isobenzaldoxim und 1 Mol N-[4-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim. *B.* Entsteht beim Kochen von N-Benzyl-4-chlor-isobenzaldoxim oder N-[4-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim mit wenig Natriumäthylat in Alkohol (N.). Beim Zusammenfügen äquimolekularer Mengen der Komponenten in Alkohol (N.). Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Dissoziiert in Benzol-Lösung in die Komponenten (kryoskopisch nachgewiesen), läßt sich aber durch fraktionierte Krystallisation nicht in die Komponenten trennen.

**N-[4-Chlor-benzyl]-4-chlor-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$  bezw.  $C_6H_4Cl \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Beim Behandeln von N.N-Bis-[4-chlor-benzyl]-hydroxylamin mit Kaliumdichromat in Eisessig (NEUBAUER, *A.* 298, 195). — Tafeln (aus Alkohol). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Wird durch Salzsäure in 4-Chlor-benzaldehyd und N-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamin gespalten.

**N-Methyl-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_8H_9O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht neben einer geringen Menge O-Methyl-2-nitro- $\beta$ -benzaldoxim (Bd. VII, S. 249) beim Behandeln von 2-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim mit Natrium-methylat-Lösung in der Kälte (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2102). — Gelbe Säulen (aus Äther). F: 92°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° unter Druck Methylamin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Nitro-benzaldehyd.

**N-Phenyl-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Nitro-benzaldehyd und N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BAMBERGER, *B.* **39**, 4254 Anm. 1; BECKMANN, *A.* **367**, 273, 275). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.* 93,5° (Ba.), 94° (Be.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Alkalilauge (Ba.).

**N-p-Tolyl-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-p-Tolyl-hydroxylamin und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, *A.* **367**, 273, 277). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.* 113—114°.

**N-Benzyl-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 2-Nitro-benzaldehyd und salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (NEUBAUER, *A.* **298**, 193). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2-Nitro-benzaldehyd und N-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, *A.* **367**, 273, 281). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.* 126—127° (B.), 125—126° (N.). — Lagert sich beim Kochen mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol nicht um (N.). —  $2C_{14}H_{12}O_3N_2 + HI + 2I$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $2C_{14}H_{12}O_3N_2 + HI + 4I$  (s. u.) mit warmem Äthylendibromid (B.). *Rot.* *F.* 113—114°. Schwer löslich in Benzol. —  $3C_{14}H_{12}O_3N_2 + HI + 4I$ . *B.* Beim Schmelzen der Verbindung  $2C_{14}H_{12}O_3N_2 + HI + 4I$  (s. u.) auf dem Wasserbad (B.). Goldgrüne Krystalle (aus Äthylendibromid). *F.* 94—95°. —  $2C_{14}H_{12}O_3N_2 + HI + 4I$ . *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol N-Benzyl-2-nitro-isobenzaldoxim mit 3 Atomen Jod in Benzol auf dem Wasserbad (B.). Stahlblaue Krystalle (aus kaltem Äthylendibromid). *F.* 81—82°.

**N-[2-Nitro-benzyl]-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin beim Oxydieren mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, POLLER, *B.* **30**, 60) oder mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* **30**, 517). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 150° (P., P.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure N-[2-Nitro-benzyl]-hydroxylamin (Kj., K.).

**N-[2-Oxy-5-oximino-2,4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{15}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot HC \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH \\ \searrow CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$  bzw.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot HC \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH \\ \searrow CH_2 - C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Nitro-benzaldehyd und dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1,3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) in Alkohol bei Zimmertemperatur oder schneller bei Siedetemperatur (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **40**, 2242). — Nadeln. Zersetzt sich bei 245,5° (Bad auf 238° vorgewärmt). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, heißem Chloroform und heißem Benzol, ziemlich schwer in Pyridin, ziemlich leicht in Eisessig mit gelblicher Farbe.

**N-Aminoformyl-2-nitro-isobenzaldoxim, 2-Nitro-isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid, „o-Nitrobenzalcarbamidoxim“**  $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht neben dem 3-Nitro- und dem 4-Nitro-derivat beim Behandeln von Isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid mit Salpeterschwefelsäure bei —15° (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 13). Durch Einw. von 2-Nitro-benzaldehyd auf eine Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) bei Zimmertemperatur (C., *A. ch.* [8] **13**, 17). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 146—147°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol; löslich in ca. 50 Tln. Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Kalilauge 2-Nitro- $\alpha$ -benzaldoxim.

**N-Methyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_8H_9O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot CH_3$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 3-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim, Methyljodid und Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2171; vgl. a. G., KJELLIN, *B.* **24**, 2808). — Gelbe Prismen (aus Benzol). *F.* 117°; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Methylamin (G.). Gibt mit 1 Mol Phenylisocyanat in Benzol bei Zimmertemperatur 2-Methyl-4-phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazolidon-(5)  $C_6H_5 \cdot N \cdot OH \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot NO_2 \\ \searrow OC \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$  (Syst. No.

4547) (G., Kj., *B.* **24**, 2816; vgl. BECKMANN, *B.* **27**, 1957). —  $C_8H_9O_3N_2 + NaI$ . Gelbe Tafeln. *F.* 180—185°; leicht löslich in Alkohol; wird durch Äther, Benzol und heißes Wasser in die Komponenten gespalten (G., Kj.).

**N-Äthyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_8H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot C_2H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim, Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2810). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). *F.* 97°. 1 Tl. löst sich bei 20° in 90 Tln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird N-Äthyl-hydroxylamin abgespalten (K., *B.* **26**, 2378).

**N-Propyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht in sehr geringer Menge aus 3-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim, Propylhalogenid und Natriumäthylat-Lösung (KJELLIN, *B.* **30**, 1892). — Gelbe Nadeln. *F.* 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure N-Propyl-hydroxylamin.

**N-Isopropyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot CH(CH_3)_2$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 3-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim, Natriumäthylat-Lösung und Isopropyljodid in der Kälte oder Isopropylbromid in der Hitze (KJELLIN, *B.* **30**, 1891). — Gelbe Prismen (aus Benzol). *F.* 138°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, schwer in Äther. — Wird beim Kochen mit Salzsäure in N-Isopropyl-hydroxylamin und 3-Nitro-benzaldehyd gespalten.

**N-Phenyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot C_6H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-hydroxylamin mit 3-Nitro-benzaldehyd auf dem Wasserbad (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 41). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 151°. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther.

**N-p-Tolyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-p-Tolyl-hydroxylamin und 3-Nitrobenzaldehyd (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 42). — Blättchen. *F.* 161°. Löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in Äther und siedendem Petroläther.

**N-Benzyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim und Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2174). Beim Kochen von N-[3-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol (WEGENER, *A.* **314**, 233). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). *F.* 148° (G.), 150° (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 724; *G.* **37** I, 466). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Benzylamin (G.). Geht beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung teilweise in N-[3-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim über (NEUBAUER, *A.* **298**, 188; W.).

**N-[3-Nitro-benzyl]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{10}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erwärmen von N-[3-Nitro-benzyl]-hydroxylamin mit 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (NEUBAUER, *A.* **298**, 190). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 185°. Sehr schwer löslich.

**N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Aus N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3631). — Gelbliche Nadeln. *F.* 140,5–141°.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{17}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot C_{10}H_7$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus N- $\alpha$ -Naphthyl-hydroxylamin und 3-Nitro-benzaldehyd in der Wärme (BECKMANN, *J. pr.* [2] **78**, 79). — *F.* 147°.

**N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd durch elektrolitische Reduktion in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **29**, 3039; vgl. a. ALWAY, *Am.* **28**, 476; BAYER & Co., D. R. P. 85198; *Frdl.* **4**, 62) oder durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (A., *B.* **36**, 2309). — Gelbgraue Krystallkörner (aus Pyridin). *F.* 191° (G.). — Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid 3-Nitrosobenzaldehyd, 3-Nitro-benzaldehyd (G.) und geringe Mengen m.m'-Azoxybenzaldehyd (A., *Am.* **28**, 478). Gibt beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren 3-Nitro-benzaldehyd und eine geringe Menge m.m'-Azoxybenzaldehyd (A., *Am.* **28**, 478).

**N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{18}H_{17}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \searrow N \cdot HC \leq C(CH_3)(OH) \cdot CH \leq C(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot C \cdot CH_3$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot HC \leq C(CH_3)(OH) \cdot CH \leq C(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot C \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen

von 3-Nitro-benzaldehyd und dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) in Alkohol bei Zimmertemperatur oder schneller bei Siedetemperatur (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **40**, 2243). — Platten. Zersetzt sich bei 220,5° (Bad auf 215° vorgeheizt). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol und heißem Chloroform, leicht in heißem Eisessig.

**N-Aminoformyl-3-nitro-isobenzaldoxim, 3-Nitro-isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid**, „m-Nitrobenzalcarbamidoxim“  $C_6H_4O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot NH_2$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht neben dem 2-Nitro- und dem 4-Nitro-Derivat beim Behandeln von Isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid mit Salpeterschwefelsäure bei —15° (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 13). Durch Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd auf eine Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) bei Zimmertemperatur (C., *A. ch.* [8] **13**, 18). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin oder Alkohol). Zersetzt sich bei 180°. Schwer löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, etwas leichter in Eisessig und siedendem Pyridin. — Beim Behandeln mit 15%iger Kalilauge entsteht 3-Nitro- $\alpha$ -benzaldoxim.

**„3-Nitro-benzaldoximperoxyd“**  $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Konstitution nach SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40; WIELAND, Priv.-Mitt.; ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm.; CIUSA, *PARISI, G.* **53** [1923], 671 Anm. 8; **55** [1925], 416, 419. — *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3-Nitro- $\alpha$ -benzaldoxim in Äther (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] **14** II, 523) oder in kaltem Benzol (FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **73**, 255) mit Amylnitrit. Durch Einw. von Stickoxyden auf eine äther. Lösung von 3-Nitro- $\alpha$ -benzaldoxim unter Kühlung (PONZIO, BUSTI, *C.* **1906** II, 233; *G.* **36** II, 342). Aus 3-Nitro- $\alpha$ -benzaldoxim durch Oxydation mit einer kalten wäßrigen Lösung von Natriumhypochlorit (P., B., *C.* **1906** II, 233; *G.* **36** II, 340). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 105° (Zers.) (M., C.), 124° (F., Z.), 131° (Zers.) (P., B.). Löst sich unterhalb 50° ohne Veränderung in Chloroform; beim Kochen der Chloroform-Lösung entsteht Dinitrobenzenylazoxim; fast unlöslich in den sonstigen üblichen organischen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur, beim Kochen unter Zersetzung löslich (M., C.).

**N-Methyl-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim und Methyljodid in Natrium-methylat-Lösung (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2552). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°; schwer löslich in Ligroin, Äther, Benzol und kaltem Alkohol (G., K.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BRADY, *Soc.* **105**, 2112. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4-Nitro-benzaldehyd und N-Methyl-hydroxylamin (G., K.). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 120° entsteht Methylamin (G., K.).

**N-Äthyl-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro- $\beta$ -benzaldoxim und Äthyljodid in Natrium-äthylat-Lösung auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2553). Aus salzsaurem N-Äthyl-hydroxylamin und 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Anwesenheit von Natriumdicarbonat (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 239). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 122—123° (B., L.), 119—120° (G., K.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Ligroin (G., K.; B., L.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4-Nitro-benzaldehyd und N-Äthyl-hydroxylamin (G., K.).

**N-Propyl-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und N-Propyl-hydroxylamin (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 785). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. Schwer löslich in Benzol und Äther, etwas leichter in Chloroform und Ligroin.

**N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BEHREND, KÖNIG, *B.* **23**, 2751; *A.* **263**, 198). Entsteht neben N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim beim Schütteln einer Lösung von N-Benzyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin in Äther mit einer Lösung von Kaliumferricyanid in Kalilauge (B., K., *B.* **23**, 2750; *A.* **263**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (B., K., *A.* **263**, 197). — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure 4-Nitro-benzaldehyd und N-Benzyl-hydroxylamin (B., K., *B.* **23**, 2751; *A.* **263**, 198). — Additionelle Verbindung aus 1 Mol N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim und 1 Mol N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{12}O_3N_2 + C_{14}H_{12}O_3N_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim und N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim (B., K., *B.* **23**, 2751; *A.* **263**, 203). Entsteht beim Erwärmen von N-Benzyl-4-nitro-isobenz-

aldoxim oder von N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim mit einer geringen Menge Natriumäthylat in Alkohol (B., A. 265, 240, 243). Blättchen (aus Alkohol). F: 93—94° (B., K., A. 263, 199). 36 cm<sup>3</sup> 90%iger Alkohol lösen bei 0° 0,58 g (B., K., A. 271, 93). Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in die Komponenten trennen (B., K., A. 263, 199). Ist in Eisessig-Lösung völlig dissoziiert (B., K., B. 23, 2751; A. 263, 204). Beim Versetzen der Lösung in Eisessig mit Wasser oder Äther erhält man eine geringe Menge N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzaldoxim und N-Benzyl-isobenzaldoxim (B., K., B. 23, 2751; A. 263, 204); die gleiche Umsetzung tritt manchmal beim Eindunsten einer alkoh. Lösung der Doppelverbindung ein (B., K., A. 263, 204).

N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_4(NO_2)CH_2N(O)CH_2C_6H_4NO_2$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim Oxydieren von N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin mit Kaliumdichromat in warmer Essigsäure (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 191). Aus äquimolekularen Mengen 4-Nitro-β-benzaldoxim, Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (B., K., A. 263, 354). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Nitrobenzol). F: 227—228° (Zers.); zersetzt sich langsam bei längerem Erhitzen auf 200°. Sehr leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, sehr schwer oder unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin und 4-Nitro-benzaldehyd.

N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim  $C_{16}H_{19}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(O) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . B. Aus N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin und 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, RISING, B. 33, 3631). — Hellgelbe Nadeln. F: 156,5—157°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(O) \cdot N \cdot OH$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Aus äquimolekularen Mengen 2-Hydroxylamino-benzaldoxim und 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (BAMBERGER, DEMUTH, B. 34, 4027). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), farblose Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Leicht löslich in Alkalilaugen und konz. Ammoniak mit roter Farbe.

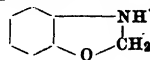
N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd durch elektrolitische Reduktion in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 29, 3038; ALWAY, Am. 28, 37). Bei langsamem Eintragen von 2 Atomen Zinkstaub in eine Lösung von 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig, alkoh. Essigsäure oder alkoh. Salzsäure (A., B. 36, 793, 2306). Aus äquimolekularen Mengen 4-Hydroxylamino-benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Schwefelsäure unter Kühlung (A., B. 36, 2307). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 224° (G.; A., B. 36, 2307). — Liefert beim Oxydieren mit heißer Ferrichlorid-Lösung 4-Nitroso-benzaldehyd, 4-Nitro-benzaldehyd (G.) und p,p'-Azoxy-benzaldehyd (A., Am. 28, 34). Bei weiter fortgesetzter elektrolitischer Reduktion in konz. Schwefelsäure erhält man N,N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-4,4'-azoxyisobenzaldoxim  $ON_2[C_6H_4 \cdot HC \cdot N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO]_2$  (A., B. 36, 2307; vgl. a. G.). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 4-Nitro-benzaldehyd (G.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin 4-Phenylhydrazino-benzaldehyd-anil (Bd. XV, S. 619) (A., Am. 28, 45). Beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol erhält man das nachfolgende Phenylhydrazon neben p,p'-Azoxybenzaldehyd-bis-phenylhydrazon und 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (A., Am. 28, 44).

Phenylhydrazon  $C_{20}H_{15}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(O) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol, neben anderen Produkten (ALWAY, Am. 28, 44). — Dunkelrote Blättchen (aus Pyridin). F: 222°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Pyridin und Nitrobenzol.

N-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl-(1)]-4-nitro-isobenzaldoxim  $C_{15}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(O) \cdot HC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(N \cdot OH) \cdot C \cdot CH_3$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot HC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(N \cdot OH) \cdot C \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-benzaldehyd mit dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1-ol-(3)-ons-(6) (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2243). — Gelbe Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 211,5° (Bad auf 200° vorgewärmt). Leicht löslich in kaltem Pyridin, schwer in kaltem Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol, heißem Chloroform und heißem Benzol.

**N-Aminoformyl-4-nitro-isobenzaldoxim, 4-Nitro-isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid, „p-Nitrobenzalcarbamidoxim“**  $C_6H_4O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \underset{O}{\rangle} N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben dem 2-Nitro- und dem 3-Nitro-derivat beim Behandeln von Isobenzaldoxim-N-carbonsäureamid mit Salpeterschwefelsäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 13, 13). Durch Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd auf eine Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) bei Zimmertemperatur (C., *A. ch.* [8] 13, 18). — Blättchen. Zersetzt sich bei 160°. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2. **Benzoxazolin**  $C_7H_7ON$ , s. nebenstehende Formel.



**2,2-Dichlor-benzoxazolin**  $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4 \langle \underset{O}{\rangle} NH \rangle CCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2-Chlor-benzoxazol (S. 43) in Ligroin (McCoy, *Am.* 21, 125). — Krystalle. Schmilzt in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre bei 57–58° (Zers.). Ist nur in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre beständig; zerfällt im Vakuum, an der Luft oder bei Einw. von Wasser in 2-Chlor-benzoxazol und Chlorwasserstoff. —  $2C_7H_5ONCl_2 + PtCl_4$ . B. Aus 2-Chlor-benzoxazol und Platinchlorwasserstoffsäure in konz. Salzsäure unter Eiskühlung (McC., *Am.* 21, 131). Orangefarbene Krystalle. Ist bei Anschluß von Wasser beständig.

**2-Chlor-2-brom-benzoxazolin**  $C_7H_5ONClBr = C_6H_4 \langle \underset{O}{\rangle} NH \rangle CClBr$ . B. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 2-Chlor-benzoxazol (S. 43) oder von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2-Brom-benzoxazol (S. 43) in Ligroin (McCoy, *Am.* 21, 127, 128). — Weißes Pulver. F: 155° (Zers.). — Spaltet beim Behandeln mit Wasser nahezu 1 Mol Bromwasserstoff und nur Spuren von Chlorwasserstoff ab.

**2,2-Dibrom-benzoxazolin**  $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_4 \langle \underset{O}{\rangle} NH \rangle CBr_2$ . B. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 2-Brom-benzoxazol (S. 43) in Ligroin (McCoy, *Am.* 21, 128). — Farbloser Niederschlag. F: 163° (Zers.). — Wird durch Wasser zersetzt.

**2,2-Dichlor-benzthiazolin**  $C_7H_5NCl_2S = C_6H_4 \langle \underset{S}{\rangle} NH \rangle CCl_2$ . Diese Konstitution kommt vielleicht dem Hydrochlorid des 2-Chlor-benzthiazols (S. 44) zu.

## 2. Stammkerne $C_8H_9ON$ .

1. **Iso-p-toluyldoxim, p-Toluyldoxim**  $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \underset{O}{\rangle} NH$ . Vgl. die p-Toluyldoxime, Bd. VII, S. 298f.

**N-Aminoformyl-iso-p-toluyldoxim, Iso-p-toluyldoxim-N-carbonsäureamid**  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \underset{O}{\rangle} N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von p-Toluylaldehyd auf eine Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) in Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 13, 58). — Prismen (aus Alkohol). F: 142–143° (Zers.).

**„p-Toluyldoximperoxyd“**  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \underset{O}{\rangle} N \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Konstitution nach SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40; WIELAND, Priv.-Mitt.; ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm.; CRUSA, *PARISI, G.* 53 [1923], 671 Anm. 8; 55 [1925], 416, 419. — B. Beim Einleiten von Stickoxyden in die kalte ätherische Lösung von p-Toluyldoxim (TSCHUGAJEW, SPIRO, *B.* 41, 2220). Bei der Einw. von 1 Mol  $N_2O_4$  auf 1 Mol p-Toluyldoxim (PONZIO, *R. A. L.* [5] 15 II, 121; *G.* 36 II, 591). — Blättchen (aus Chloroform). F: 108° (Tsch., Sp.). Zersetzt sich bei 121° unter schwacher Explosion (P.). Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (P.). — Gibt bei weiterer Einw. von Stickoxyden in Äther Di-p-tolyl-furoxan (Syst. No. 4496) (Tsch., Sp.). Wird von Schwefelammonium-Lösung zu p-Toluyldoxim reduziert (Tsch., Sp.).

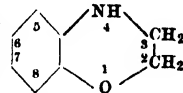
**N-(2-Methyl-5-formyl-phenyl)-3-nitro-4-methyl-isobenzaldoxim**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (O_2N)(CH_3)C_6H_3 \cdot HC \langle \underset{O}{\rangle} N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$  bzw.  $(O_2N)(CH_3)C_6H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$ . B. Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *A.* 347, 355). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 168°. — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid 3-Nitroso-4-methyl-benzaldehyd.

2. **Isoacetophenonoxim, Acetophenonoxim**  $C_8H_9ON = (C_6H_5)(CH_3)C \langle \underset{O}{\rangle} NH$ . Vgl. Acetophenonoxim, Bd. VII, S. 278.

**N-Methyl-acetophenonisoxim**  $C_9H_{11}ON = (C_6H_5)(CH_3)C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):N(O):CH_3$ . B. Entsteht in Form der Verbindung mit Natriumjodid (s. u.) neben O-Methyl-acetophenonoxim (Bd. VII, S. 279) aus äquimolekularen Mengen Acetophenonoxim, Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 79, 638; vgl. a. D., G., Soc. 71, 579). — Liefert bei der Reduktion Methylamin, bei der Verseifung Acetophenon und N-Methyl-hydroxylamin. —  $C_9H_{11}ON + NaI$ . Nadeln.

**N-Äthyl-acetophenonisoxim**  $C_{10}H_{13}ON = (C_6H_5)(CH_3)C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):N(O):C_2H_5$ . B. Entsteht in Form der Verbindung  $C_{10}H_{13}ON + NaI$  neben O-Äthyl-acetophenonoxim (Bd. VII, S. 279) aus äquimolekularen Mengen Acetophenonoxim, Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 79, 638). — Gibt beim Behandeln mit Salzsäure Acetophenon und N-Äthyl-hydroxylamin.

**3. Dihydro-[benzo-1.4-oxazin], Phenmorpholin**  $C_8H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. Die eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Phenmorpholin“ abgeleiteten Namen. — B. Aus 2-[β-Chlor-äthylamin]-phenol (s. bei [β-Oxy-äthyl]-o-anisidin, Bd. XIII, S. 368) beim Kochen mit Natronlauge oder beim Erhitzen (KNORR, B. 22, 2096). — Öl. Kp: 268° (korr.). Löslich in Äther. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Reagiert neutral gegen Lackmus (K., B. 32, 732). — Färbt sich am Licht rot. Ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Reduziert Goldchlorwasserstoffsäure in der Kälte und ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Gibt mit salpetriger Säure ein gelbes Nitrosamin. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid oder Chromsäure-Lösung eine braunrote Färbung. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Benzochinon + Eisessig tief kirschrot. Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid oder mit p-Diazobenzolsulfonsäure rote Färbungen. —  $C_8H_9ON + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch. F: ca. 120°.



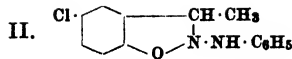
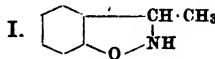
**4-Methyl-phenmorpholin**  $C_9H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von 2-[Methyl-(β-oxy-äthyl)-amino]-phenol-methyläther mit rauchender Salzsäure auf 160° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (KNORR, B. 22, 2098). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Methyl-phenmorpholon-(3) (S. 191) in 60%iger Schwefelsäure unterhalb 35° (LEES, SHEDDEN, Soc. 83, 756, 758). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 252–254° (L., SH.); Kp: 261° (korr.) (KN.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (KN.). Unlöslich in Alkalilauge (L., SH.). Reagiert neutral gegen Lackmus (KN., B. 32, 733). — Ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel (KN., B. 22, 2098). Färbt sich an der Luft, besonders in wäßr. Lösung, sofort rot (KN.). Reduziert Goldchlorwasserstoffsäure in der Kälte, ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (KN.). Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung oder mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine purpurrote Färbung (KN.). Weitere Farbreaktionen mit Benzotrichlorid, Benzochinon, Chloranil, Benzoldiazoniumchlorid und p-Diazobenzolsulfonsäure: KN. —  $C_9H_{11}ON + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (KN.), 167–168° (L., SH.). Die Schmelze ist grün (KN.; L., SH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (L., SH.). — Pikrolonat  $C_9H_{11}ON + C_{10}H_8O_2N_4$ . Krystallpulver (aus Alkohol). F: 164–165° (KN., B. 32, 736).

**4.4-Dimethyl-phenmorpholiniumhydroxyd**  $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . — Jodid  $C_{10}H_{14}ON \cdot I$ . B. Aus 4-Methyl-phenmorpholin und Methyljodid in Methanol unter schwacher Kühlung (KNORR, B. 32, 734). Prismen. F: 195–200° (Zers.) (LEES, SHEDDEN, Soc. 83, 758); zersetzt sich bei ca. 200° (KN.). Beim Kochen mit konz. Natronlauge entsteht 2-Dimethylamino-phenol-vinyläther (KN.).

**Dihydro-[benzo-1.4-thiazin], Thio-phenmorpholin**  $C_8H_9NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} NH \cdot CH_2 \\ S \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus o-Amino-thiophenol, gelöst in 1 Mol alkoh. Kalilauge, und 3 Mol Äthylenbromid (LANGLET, Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar 22 II, No. 1, S. 8). — Gelbliches Öl. Kp: ca. 265°. Riecht durchdringend nach Tetrahydrochinolin. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Mineralsäuren. — Fügt man zur Lösung in konz. Schwefelsäure eine Spur Kaliumnitrat, so entsteht zuerst eine intensive gelbe, dann eine dunkelgrüne Färbung.

**Thio-phenmorpholin-thiocarbonsäure-(4)-anilid**  $C_{15}H_{14}N_2S_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus Thio-phenmorpholin in Alkohol und Phenylsenföl (LANGLET, Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar 22 II, No. 1, S. 9). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

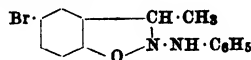
4. **3-Methyl- $\alpha,\beta$ -benzisoaxazolin**  $C_8H_9ON$ , Formel I.



**2-Anilino-5-chlor-3-methyl- $\alpha,\beta$ -benzisoaxazolin**, „Chloroxazolid“  $C_{14}H_{13}ON_2Cl$ , Formel II. *B.* Beim Erwärmen

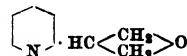
von 5-Chlor-2-oxy-acetophenon mit 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (CLAUS, D. R. P. 96659; *C.* 1898 II, 158; *Frdl.* 5, 913). — Gelbe Krystalle. *F.*: 172°.

**2-Anilino-5-brom-3-methyl- $\alpha,\beta$ -benzisoaxazolin**, „Brom-oxazolid“  $C_{14}H_{13}ON_2Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-2-oxy-acetophenon mit 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (CLAUS, D. R. P. 96659; *C.* 1898 II, 158; *Frdl.* 5, 913). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 167°. Unlöslich in verd. Alkalien.



5.  **$\beta$ -[ $\alpha$ -Pyridyl]-trimethylenoxyd**  $C_8H_9ON$ , s. nebenstehende

Formel. *B.* Beim Destillieren von  $\omega,\omega$ -Bis-oxy-methyl- $\alpha$ -picolin mit Wasserdampf (LIPP, ZIRNGIBL, *B.* 39, 1052). — Fast farbloses, hygroskopisches Öl von scharfem Geruch.  $Kp_{11}$ : 130—134°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform und Äther, leicht löslich in Alkohol. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Reagiert neutral gegen Curcuma und schwach alkalisch gegen Lackmus. — Reduziert Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Liefert beim Kochen mit Salzsäure 2-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-pyridin und Formaldehyd. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystallmasse (aus Alkohol). —  $C_8H_9ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus Wasser). *F.*: 112,5—113,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. —  $C_8H_9ON + HCl + 6HgCl_2$ . Prismen (aus Wasser). *F.*: 171—172° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen (aus Wasser). Beginnt bei 168° sich zu zersetzen, schäumt bei 181—182° auf. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol. — Pikrat  $C_8H_9ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 109°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.



3. **Stammkerne**  $C_9H_{11}ON$ .

1. **2-Phenyl-oxazolidin**  $C_9H_{11}ON = \begin{matrix} H_2C-NH \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus äquimolekularen

Mengen Benzaldehyd und  $\beta$ -Amino-äthylalkohol in Äther bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3487). — Stark riechendes Öl.  $Kp_{748}$ : 284°. Reagiert alkalisch.

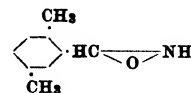
**3-Methyl-2-phenyl-oxazolidin**  $C_{10}H_{13}ON = \begin{matrix} H_2C-N \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus äquimole-

kularen Mengen Benzaldehyd und  $\beta$ -Methylamino-äthylalkohol in Äther bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3486). — Fast farbloses, eigentümlich riechendes Öl.  $Kp_{748}$ : 240°. Reagiert alkalisch. — Liefert beim Behandeln mit Chromschwefelsäure Benzoesäure und Sarkosin. — Pikrat  $C_{10}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Schmilzt unscharf bei 110°. Geht beim Umkrystallisieren in das Pikrat des  $\beta$ -Methylamino-äthylalkohols über.

**3-Isobutyl-2-phenyl-oxazolidin**  $C_{13}H_{19}ON = \begin{matrix} H_2C-N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus

äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und  $\beta$ -Isobutylamino-äthylalkohol in Äther bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3487). — Fast farbloses Öl.  $Kp_{754}$ : 266—268°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Pikrat  $C_{13}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelber Niederschlag. *F.*: ca. 110°. Geht bei längerem Kochen der Lösung in Alkohol in das Pikrat des  $\beta$ -Isobutylamino-äthylalkohols über.

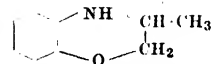
2. **2,5-Dimethyl-isobenzaldoxim, 2,5-Dimethyl-benz-isoaldoxim**  $C_9H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. die 2,5-Dimethyl-benzaldoxime, Bd. VII, S. 311.



„2,5-Dimethyl- $\alpha$ -benzaldoximperoxyd“  $C_{18}H_{23}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot HC \cdot N \cdot O \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bzw.  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot N \cdot (O \cdot O \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2)$ . Konstitution nach SEMPER, Dissert. [München 1907], S. 40; WIELAND, Priv.-Mitt.; ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm.; CIUSA, *PARISI, G.* 53 [1923], 671 Anm. 8; 55 [1925], 416, 419. — *B.* Beim Behandeln von 2,5-Dimethyl- $\alpha$ -benzaldoxim mit überschüssiger Amylnitrit-Lösung (FRANCOSCONI, MUNDICI, *G.* 32 II, 481). — Krystalle. *F.*: 97—98° (Zers.); schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform (*F.*, *M.*).



**3. 3-Methyl-phenmorpholin**  $C_9H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben geringen Mengen 7-Chlor-3-methyl-phenmorpholin bei der Reduktion von 2-Nitro-phenoxyaceton mit Zinn und warmer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1635; ST., FRANKE, B. 31, 753, 755 Anm.; Höchster Farb., D. R. P. 97242; C. 1898 II, 525; Frdl. 5, 819). — Öl.  $Kp_{24}$ : 150—152° (St., B.);  $Kp$ : 254—256° (St., F.).  $D_{15}^{20}$ : 1,1148;  $n_D^{20}$ : 1,577; ist flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser (St., B.). —  $C_9H_{11}ON + HCl$ . Fast farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; färbt sich nach einiger Zeit grün (St., B.). —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbbraunes Krystallpulver. F: 197°; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol (St., B.). — Pikrat  $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Grünlich-gelbe Würfel. F: 141° (St., B.).



**3.4-Dimethyl-phenmorpholin**  $C_{10}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Entsteht neben 3.4.4-Trimethyl-phenmorpholiniumjodid (s. u.) beim Behandeln von 3-Methyl-phenmorpholin mit überschüssigem Methyljodid bei Zimmertemperatur (STOERMER, FRANKE, B. 31, 755). — Hellgelbes, nach Naphthalin riechendes Öl.  $Kp$ : 259—261°. — Gibt mit Ferrichlorid eine carminrote Färbung. Liefert beim Versetzen mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure neben dem Chloroplatinat (s. u.) eine rote, grün fluoreszierende Lösung, die rötliche Nadeln vom Schmelzpunkt 116° abscheidet. —  $C_{10}H_{13}ON + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 170°. —  $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunlichgelbe Krystalle. F: 144—146° (Zers.). Ist nicht unzersetzt umkrystallisierbar. — Pikrat  $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Grün-gelbes Krystallpulver. F: 136°.

**3.4.4-Trimethyl-phenmorpholiniumhydroxyd**  $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . — Jodid  $C_{11}H_{16}ON \cdot I$ . B. s. im vorangehenden Artikel. Bitter schmeckende Blättchen. F: 170° (STOERMER, FRANKE, B. 31, 755).

**4-Acetyl-3-methyl-phenmorpholin**  $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Beim Kochen von 3-Methyl-phenmorpholin mit Essigsäureanhydrid (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1638; Höchster Farb., D. R. P. 97242; C. 1898 II, 525; Frdl. 5, 819). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (St., B.).

**4-Benzoyl-3-methyl-phenmorpholin**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-phenmorpholin, Benzoylchlorid und Natronlauge (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1638). — Krystalle. F: 126°.

**3-Methyl-phenmorpholin-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-phenmorpholin und Kaliumcyanat in Salzsäure (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1637). — Krystallpulver (aus sehr verd. Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

**3-Methyl-phenmorpholin-carbonsäure-(4)-anilid**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-phenmorpholin und Phenylisocyanat (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1638). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser.

**3-Methyl-phenmorpholin-thiocarbonsäure-(4)-amid**  $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-phenmorpholin und Kaliumrhodanid in Salzsäure (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1637). — Krystalle (aus Benzol). F: 93°. Sehr leicht löslich. An der Luft leicht veränderlich.

**3-Methyl-phenmorpholin-thiocarbonsäure-(4)-anilid**  $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-phenmorpholin und Phenylsenföl auf dem Wasserbad (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1638). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 125°.

**4-Nitroso-3-methyl-phenmorpholin**  $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-phenmorpholin und Natriumnitrit in Salzsäure (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1638). — Dunkelgelbes, nach Pfefferminz riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

CC(C)Oc1ccccc1Cl
$$\text{ClC}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \text{-----} \text{CH}_2 \end{cases}$$
$$\text{ClC}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{N(NO) \cdot CH \cdot CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{cases}$$
$$(\text{?})\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$$
$$\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{N(NO)} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$$

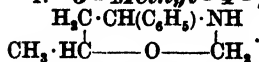
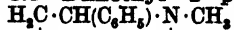
1. **2-Methyl-4-phenyl-oxazolidin**  $C_{10}H_{13}ON$   $\rightleftharpoons$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC \quad NH \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot O \cdot CH \end{array}$

$$\text{3-Benzoyl-2-methyl-4-phenyl-oxazolidin } C_{17}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdots \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
2. *Isocuminaldoxim, Cuminisoaldoxim*  $C_{10}H_{13}ON$  —

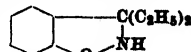
**N - Methyl - isocuminaldoxid**  $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot O \cdot N \cdot CH_3$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von salzsaurem N-Methyl-hydroxyl

**N-Phenyl-isocuminaldoxim**  $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \rightarrow N \cdot C_6H_5$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(O) \cdot C_6H_5$  *B* Beim Erwärmen von N-Phenyl-hydroxylamin mit

**N - Aminoformyl - isocuminaldoxidim, Isocuminaldoxidim - N - carbonsäureamid**  
**„Cuminalcarbamidoxidim“**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.

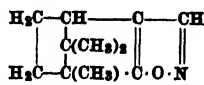
5. Stammkerne  $C_{11}H_{15}ON$ .1. 6-Methyl-4-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_{11}H_{15}ON =$ 3.6-Dimethyl-4-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_{13}H_{17}ON =$ 

$CH_3 \cdot HC \quad \quad O \quad \quad CH_3$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Methyl- $[\beta$ -methylamino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-carbinol und wäßr. Formaldehyd-Lösung (KOHN, *M.* 28, 436). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 134°. —  $C_{13}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . F: 153–157°.

2. 3.3-Diäthyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisoxazolin  $C_{11}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel.2.3.3-Triäthyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisothiasolin-1-dioxyd, Sultam der 1-[ $\alpha$ -Äthylamino- $\alpha$ -äthyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(2)  $C_{11}H_{15}O_2NS =$ 

$C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} C(C_2H_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 \end{array} \cdot N \cdot C_2H_5$ . B. Aus [Diäthyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-äthylamid beim Aufbewahren im Exsiccator über konz. Schwefelsäure oder schneller beim Lösen in konz. Schwefelsäure (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* 37, 3259). — Farblos. F: 140–150°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3. [Bornyleno-3':2':4.5-isoxazol] („Camphylisoxazol“)  $C_{11}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei kurzem Erwärmen von Hydroxylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 799) mit Eisessig + Acetanhydrid auf dem Wasserbad (TINGLE, *Am.* 19, 409). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 124–125°. Sublimiert langsam bei 70° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Toluol und Eisessig, löslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin; löslich in konz. Salpetersäure, siedender Natriumcarbonat-Lösung und warmer Natronlauge.

6. Stammkerne  $C_{13}H_{19}ON$ .

1. 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin („Benzaldiacetonalkamin“)  $C_{13}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_3 \cdot NH \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot HC \quad \quad O \quad \quad CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus Diacetonalkamin (Bd. IV, S. 296) und Benzaldehyd im Rohr bei 140° (KOHN, *M.* 25, 858). — Öl.  $Kp$ : ca. 270°;  $Kp_{10}$ : 131°. — Chloraurat. Vgl. hierüber K. —  $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$  (vakuumtrocken). Tafeln, die beim Trocknen im Vakuum zu einem ockerfarbenen Pulver zerfallen.

3.4.4.6-Tetramethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_{14}H_{21}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_4 \cdot N \cdot CH_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot HC \quad \quad O \quad \quad CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-Methyl-diacetonalkamin (Bd. IV, S. 296) und Benzaldehyd im Rohr auf 130–160° (KOHN, *M.* 25, 863). — Eigenartig riechendes Öl.  $Kp_{17}$ : 267–270° (unkorr.). —  $C_{14}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$ . Nadelchen (aus Wasser). F: 164–167° (Zers.). —  $2C_{14}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Säulenförmige Krystalle.

3-Nitroso-4.4.6-trimethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_{13}H_{19}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_3 \cdot N \cdot NO \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot HC \quad \quad O \quad \quad CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin und Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure (KOHN, *M.* 25, 861). — Schwach aromatisch riechende Tafeln und Würfel (aus Äther). F: 108–111°.

2. 4.6.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_{13}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \\ | \quad \quad \quad | \\ (CH_3)_2C \quad \quad O \quad \quad CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Dimethyl- $[\beta$ -amino-propyl]-carbinol und Benzaldehyd im Rohr auf 120° (KOHN, *M.* 26, 956). — Öl.  $Kp_{13}$ : 145–146°. Löslich in Äther. —  $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

F. Stammkerne  $C_nH_{2n-9}ON$ .1. Stammkerne  $C_7H_9ON$ .

1. Benzonitriloxyd  $C_7H_9ON = C_6H_5 \cdot C \equiv \overline{O}N$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C:N:O$ . Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* 61 [1928], 1044. — B. Beim Behandeln von Benzhydroximsäure-chlorid mit Soda-Lösung (WEBER, BUSS, *B.* 27, 2199, 2200) unter Eiskühlung (WIELAND,

**B. 40, 1670).** Bei schwachem Erwärmen von Benznitrolsäure (WIE., SEMPER, *B. 39*, 2523). — Farblose Nadeln, die bei 15° zu einem halb senfölg., halb nitrilartig riechenden, leicht beweglichen Öl schmelzen (WIE., *B. 40*, 1671). Flüchtig mit Wasserdampf (WIE., *B. 40*, 1671; WIE., S.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: WIE., *B. 40*, 1671. — Polymerisiert sich leicht zu Diphenylfuroxan (Syst. No. 4496) (WER., B.; WIE., S.), besonders bei Gegenwart von Alkalilauge oder in der Wärme (WIE., *B. 40*, 1671). Liefert beim Erhitzen in Xylol auf 110° Phenylisocyanat und Diphenylfuroxan (WIE., *B. 42*, 4207). Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig in feuchtem Äther erhält man Benzonitril (WIE., *B. 40*, 1672). Reagiert nicht mit Ammoniak, Brom, Jod, Chlorwasserstoff oder Phosphorpentachlorid (WIE., *B. 40*, 1669). Die Lösung in Äther liefert beim Schütteln mit konz. Salzsäure Benzoesäure und Hydroxylamin (WER., B.; WIE., *B. 40*, 1672). Gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und wenig verdünnter Salzsäure Acetophenon-oxim, Acetophenon und etwas Benzonitril (WIE., *B. 40*, 1672). Ist indifferent gegen Anilin und Phenylhydrazin (WIE., *B. 40*, 1669).

Trimeres Benzonitriloxyd, Tris-benzonitriloxyd  $C_{31}H_{15}O_3N_3$ . Vgl. Bd. XXVI, S. 97.

**2. 4,5-Benzo-isoxazol,  $\alpha,\beta$ -Benzisoxazol, Indoxazen  $C_7H_5ON$ ,** s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „ $\alpha,\beta$ -Benzisoxazol“ und „Indoxazen“ abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B. 57* [1924], 462; LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A. 446* [1926], 6 Anm. 3; L., THIELE, *A. 449* [1926], 68; L., PICKERT, *A. 456* [1927], 278. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 13, 48). — **B.** Beim Behandeln von Isosalicylaldoxim-N-carbonsäureamid (S. 105) mit der äquimolekularen Menge Kalilauge bei niedriger Temperatur (C., *A. ch.* [8] 13, 47). — Farblose, im Kohlensäure-Aceton-Kältegemisch nicht erstarrende Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 86–87° (C.), 84° (v. AU.);  $Kp_{15}$ : 90–92°;  $Kp_{25}$ : ca. 100° (C.).  $D_4^{20}$ : 1,1750 (C.).  $n_D^{20}$ : 1,567 (C.). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Salicylsäure-nitril (C.). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung (C.).

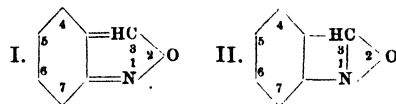
**4,5-Benzo-isothiazol,  $\alpha,\beta$ -Benzisothiazol  $C_7H_5NS$ .** Bezifferung der von „ $\alpha,\beta$ -Benzisothiazol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

### 3-Chlor- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd, Pseudosaccharinchlorid

$C_7H_4ONClS = C_7H_4 \begin{smallmatrix} CCl \\ SO_2 \end{smallmatrix} N$ . **B.** Beim Erhitzen von Saccharin mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 180° (JESURUN, *B. 26*, 2293; FRITSCH, *B. 29*, 2295). In unreinem Zustand beim Sättigen einer gekühlten wässrigen Lösung von Saccharin mit Chlor (MASELLI, *G. 30* II, 534). — Nadeln (aus Benzol). F: 143–145° (unkorr.) (JE.), 149° (F.). Sublimiert im Kohlendioxyd-Strom unter teilweiser Zersetzung (MA.). Löslich in Ligroin und Toluol, schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und p-Xylol (MA.). — Geht bei Einw. von Wasser oder feuchter Luft leicht in Saccharin über (JE.). Beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder mit Ammoniak in Benzol entsteht Pseudosaccharinamid (S. 171) (JE.). Gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Kälte 3-Phenyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd (S. 72), in der Wärme 3,3-Diphenyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolin-1-dioxyd (S. 83) (F.). Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol 3-Äthoxy- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd (S. 108) (JE.; MA.). Beim Aufbewahren einer Lösung von Pseudosaccharinchlorid in Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur erhält man 3-[4-Dimethylamino-phenyl]- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd(?) (Syst. No. 4345) (F.).

### 3. 3,4-Benzo-isoxazol, $\beta,\gamma$ -Benzisoxazol, Anthranil, Anthroxan $C_7H_5ON$ , Formel I bezw.

II. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „ $\beta,\gamma$ -Benzisoxazol“ und „Anthranil“ abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution vgl. FRIEDLAENDER, HENRIQUES, *B. 15*, 2108; SCHREIBER, *B. 28*, 1384; BAMBERGER, DEMUTH, *B. 34*, 4015; ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B. 35*, 3471; BAMB., *B. 36*, 819; 42, 1664; HELLER, *J. pr.* [2] 77, 145; *B. 49* [1916], 531; STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* 2 [1919], 554 Anm. 5; BAMB., *Helv.* 7 [1924], 814; v. AUWERS, *A. 437* [1924], 78; LEUCHS, *B. 56* [1925], 1452; vgl. a. HELLER, Über die Konstitution des Anthranils in AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XXIII [Stuttgart 1917], S. 327–410; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Leipzig 1934], S. 391<sup>1)</sup>. — Das Molekulargewicht wurde vaporimetrisch bestimmt (FRIEDLAENDER, HENRIQUES, *B. 15*, 2108).



<sup>1)</sup> Vgl. auch die bei Indoxazen (s. o.) zitierte Literatur. Die unverkennbare Ähnlichkeit im chemischen Verhalten dieser beiden Körperklassen bildet eine weitere Stütze für die Fünfringformel des Anthranils.

B. Aus 2-Nitro-benzaldehyd bei gelindem Erwärmen mit Zinn und Eisessig, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (FRIEDLAENDER, HENRIQUES, *B. 15*, 2105) sowie mit Zinnchlorür und Salzsäure (FRIEDL., HEN.; GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch. 56*, 2, 16) oder beim Behandeln mit Aluminiumamalgam in kaltem wäßrigem Äther (BAMBERGER, ELGER, *B. 36*, 3653). Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal mit Aluminiumamalgam in wäßr. Äther oder von 2-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal mit Zinkstaub und Salmiak-Lösung und Behandeln des öligen Reaktionsprodukts (o-Hydroxylamino-benzaldehyd-dimethyl- bzw. -diäthylacetal?) mit verd. Salzsäure (BAMB., ELGER, *B. 36*, 3652, 3653). Beim Eintragen von 2-Nitro-benzaldimercurichlorid (Bd. VII, S. 250) in eisgekühlte 36,5 bis 39%ige Salzsäure (REISSERT, *B. 40*, 4214, 4223; KALLE & Co., D. R. P. 194364; *C. 1908 I*, 1346; *Frdl. 9*, 166). Aus o-Azido-benzaldehyd beim Erhitzen für sich zuerst auf 135°, dann auf 120° oder mit Wasser im Rohr auf 110° (BAMB., DEMUTH, *B. 34*, 3875). Zur angeblichen Bildung von Anthranil aus o-Nitro-toluol beim Erhitzen mit verd. Natronlauge im Autoklaven auf ca. 170° (K. & Co., D. R. P. 194811; *C. 1908 I*, 1345; *Frdl. 9*, 165) vgl. SCHOLL, *M. 34* [1913], 1016 Anm. 2. Aus o-Nitroso-benzylalkohol bei längerem Aufbewahren (BAMB., *B. 36*, 2055 Anm.) oder beim Erwärmen mit Wasser (BAMB., *B. 36*, 828, 840). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-Nitro-benzylalkohol mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (FREUNDLER, *C. r. 138*, 1425; *Bl. [3]* 31, 876) sowie mit alkoh. Natronlauge allein oder mit Natriumäthylat-Lösung (CARRÉ, *C. r. 140*, 664; *Bl. [3]* 33, 1165; *A. ch. [8]* 6, 413) auf dem Wasserbad. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2-Amino-benzaldehyd mit einer neutralisierten Lösung von Sulfomonopersäure (BAMB., DEMUTH, *B. 36*, 831). Aus 2-Hydroxylamino-benzaldoxim bei kurzem Erwärmen in verd. Salzsäure (BAMB., DEMUTH, *B. 34*, 4020, 4026; BAMB., ELGER, *B. 36*, 3675). Aus Agnoto-benzaldehyd (Bd. XV, S. 44) bei längerem Aufbewahren für sich, bei kurzem Kochen mit Wasser, beim Behandeln mit kalten verdünnten Mineralsäuren oder mit kaltem Eisessig sowie bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in wäßr. Äther (BAMB., *B. 39*, 4256, 4262, 4263). Bei längerer Einw. von warmer verdünnter Salzsäure auf [2-Nitro-benzyl]-quecksilberchlorid (Bd. XVI, S. 956) (K. & Co., D. R. P. 199317; *C. 1908 II*, 210; *Frdl. 9*, 166). Aus  $\beta$ -[2-Nitro-phenyl]-glycidssäure (Bd. XVIII, S. 303) durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B. 16*, 2222). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von Anthroxansäure (Syst. No. 4308) mit Wasser auf ca. 150° (BAMB., *B. 42*, 1665; *J. pr. [2]* 81 [1910], 254; vgl. HELLER, *J. pr. [2]* 80, 321; *C. 1910 II*, 975). — Zur Reinigung von Anthranil benutzt man seine schwer lösliche Additionsverbindung mit  $HgCl_2$  (S. 41) (FRIEDL., HEN.).

Farbloses, eigentümlich riechendes Öl, das bei  $-18^\circ$  noch nicht erstarrt (FRIEDLAENDER, HENRIQUES, *B. 15*, 2106).  $K_p$ : 93–93,5° (BRÜHL, *B. 36*, 3642);  $K_{p_{11,5}}$ : 94,4–94,5° (ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B. 35*, 3472);  $K_{p_{13}}$ : 99–99,5° (BAMBERGER, DEMUTH, *B. 36*, 832);  $K_{p_{15}}$ : 100,4–100,8° (AN., O. SCHM.);  $K_p$ : 210–215° (teilweise Zersetzung) (FRIEDL., HEN.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (FRIEDL., HEN.).  $D^{20}_4$ : 1,1885 (AN., O. SCHM.);  $D^{20}_D$ : 1,1827 (BRÜHL, *B. 36*, 3642, 4295);  $D^{20}_{44}$ : 1,1796 (O. SCHM., *B. 36*, 2477).  $n^{20}_D$ : 1,5761 (O. SCHM., *B. 36*, 2477);  $n^{20}_A$ : 1,5769 (BRÜHL, *B. 36*, 4295);  $n^{20}_B$ : 1,5787 (O. SCHM., *B. 36*, 2477);  $n^{20}_C$ : 1,5845 (BRÜHL, *B. 36*, 4295);  $n^{20}_D$ : 1,5879 (AN., O. SCHM.);  $n^{20}_E$ : 1,5964;  $n^{20}_F$ : 1,6047 (O. SCHM., *B. 36*, 2477);  $n^{20}_G$ : 1,6058;  $n^{20}_H$ : 1,6271 (BRÜHL, *B. 36*, 4295). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in heißem Wasser (FRIEDL., HEN.). Leicht und ohne Zersetzung löslich in kalten konzentrierten Mineralsäuren; wird durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt (FRIEDL., HEN.).

Verharzt an der Luft und am Licht unter allmählicher Braunfärbung (FRIEDLAENDER, HENRIQUES, *B. 15*, 2106). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Salpetersäure bei 75° o.o'-Azoxybenzoesäure (HELLER, *J. pr. [2]* 77, 164). Reduziert in der Wärme Gold- und Silbersalze (FRIEDL., HEN.). Liefert beim Behandeln mit Eisenvitriol und Ammoniak o-Amino-benzaldehyd (FRIEDL., *B. 15*, 2573). Bei der Einw. von Chlor auf Anthranil in konz. Salzsäure bei  $-18^\circ$  erhält man  $\alpha$ -Chlor-anthranil und Anthranildichlorid (S. 41) (BAMBERGER, LUBLIN, *B. 42*, 1701). Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine auf ca.  $-16^\circ$  abgekühlte Lösung von Anthranil in 23%iger Salzsäure erhält man 2-[Nitrosohydroxylamino]-benzaldehyd, Benzaldehyd-diazoniumchlorid-(2) [isoliert durch Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol in Natronlauge als 2-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-3-oxy-indazol (Bd. XXIV, S. 114)], ein weiteres, nicht isoliertes Diazoniumsalz, das beim Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol in Natronlauge einen roten Farbstoff [Nadeln; F: 270° (korr.)] liefert, ferner in geringer Menge Salicylaldehyd, 2-Nitroso-benzaldehyd, 2-Nitramino-benzaldehyd (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 400),  $\alpha$ -Chlor-anthranil und wahrscheinlich „Anthranildichlorid“ (s. u.) (BAMB., LUBLIN, *B. 42*, 1676, 1689; BAMB., *J. pr. [2]* 81 [1910], 262; BAMB., FODOR, *B. 43* [1910], 3323; BAMB., *B. 48* [1915], 537, 542 Anm. 2, 543, 573; vgl. HELLER, *J. pr. [2]* 77, 168; 80, 327; *B. 49* [1916], 531). Anthranil gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in 39%iger Salzsäure bei  $-17^\circ$  „Anthranildichlorid“ (S. 41), etwas  $\alpha$ -Chlor-anthranil, Benzaldehyd-diazoniumchlorid-(2) (isoliert durch Kuppeln

mit  $\beta$ -Naphthol in Natronlauge als 2-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-3-oxy-indazol) und ein weiteres Diazoniumsalz (BAMB., LU., B. 42, 1687, 1703; vgl. HELLER, J. pr. [2] 80, 327). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° fast unverändert (FRIEDL., HEN.; BAMB., B. 42, 1658 Anm. 2). Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° erhält man neben unverändertem Anthranil eine aus Eisessig in gelben Tafeln krystallisierende (nicht näher untersuchte) Verbindung vom Schmelzpunkt 245° (HELLER, J. pr. [2] 80, 324). Verdünnte Natronlauge löst Anthranil langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen mit hellbrauner Farbe unter Bildung von Anthranilsäure; ebenso wirkt Ammoniak, doch erst bei 120° (FRIEDL., HEN.). Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in wenig Alkohol auf dem Wasserbad 2-Hydroxylamino-benzaldehydazidin (Bd. XV, S. 45) (BUHLMANN, EINHORN, B. 34, 3791). Liefert mit Hydroxylamin in Alkohol je nach den Versuchsbedingungen 2-Hydroxylamino-benzaldoxim,  $\alpha$ -Benzaldoxim, o-Azido-benzaldoxim, 2-Amino-benzaldoxim und o,o'-Azoxybenzaldoxim (EINHORN, A. 295, 191; BU., EINH., B. 34, 3788; BAMB., DEMUTH, B. 34, 4016; BAMB., B. 35, 3893); beim Behandeln einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Anthranil mit Hydroxylamin und Luft in Gegenwart von Kaliumhydroxyd erhält man  $\alpha$ -2-Nitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 248) und 2-Amino-benzaldoxim (BAMB., DE., B. 34, 4028). — Liefert beim Aufbewahren mit Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur ein Gemisch aus 2-Methylamino-benzaldehyd, 2-Dimethylamino-benzaldehyd, Anhydro-[2-methylamino-benzaldehyd] (s. u.) und sehr wenig 2-Amino-benzaldehyd (BAMB., B. 37, 967, 973, 979; 42, 1648 Anm. 6; vgl. HELLER, B. 36, 4185; J. pr. [2] 70, 516; 77, 163; O. SCHMIDT, B. 38, 200). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester im Rohr auf 140° Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) (FRIEDL., WLEÜGEL, B. 16, 2227; vgl. v. MEYER, J. pr. [2] 30, 484; v. M., BELLMANN, J. pr. [2] 33, 18; G. SCHMIDT, J. pr. [2] 36, 387; NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, B. 22, 1677; FRIEDL., SCHREIBER, B. 28, 1383; ERDMANN, B. 32, 2159, 2162; BAMB., B. 36, 823; HELLER, B. 40 [1916], 536). Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und Eintragen der Flüssigkeit in Wasser N-Acetyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 337) (FRIEDL., HEN.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 130—150° Acetylanthranil (Syst. No. 4279) (AN., O. SCHM., B. 35, 3473). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145—150° oder beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad Benzoyl-anthranil (Syst. No. 4283) (FRIEDL., WL.; BAMB., B. 36, 822; HELLER, B. 36, 2763, 2766; J. pr. [2] 77, 167). — Gibt beim Erhitzen mit Benzolsulfochlorid auf 150° 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4,5-benzo-1,3-oxazin (Syst. No. 4383) (HELLER, B. 36, 4184; J. pr. [2] 77, 164; vgl. SCHROETER, B. 40, 1617, 2628; SCHR., EISLEB, A. 367, 135, 161). Gibt bei längerem Stehenlassen mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (HELLER, B. 36, 4184; J. pr. [2] 70, 518; vgl. BAMBERGER, B. 42, 1670); versetzt man Anthranil mit etwas mehr als 1 Mol Phenylhydrazin und schüttelt mit Eisessig, so erhält man 2-Hydroxylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon (BUHLMANN, EINHORN, B. 34, 3792; vgl. BAMB., B. 42, 1670; BAMB., FODOR, B. 43 [1910], 3321 Anm. 6).

$C_7H_5ON + HgCl_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.) (FRIEDLAENDER, HENRIQUES, B. 15, 2107), 178—178,5° (korr.) (BAMBERGER, DEMUTH, B. 34, 3875). Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (FRIEDL., HEN.), ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (BAMB., DEMUTH, B. 34, 3875 Anm.; vgl. FRIEDL., HEN.). Wird teilweise schon beim Kochen mit Wasser, glatt beim Erhitzen mit Kaliumchlorid-Lösung in Anthranil und Quecksilberchlorid gespalten (FRIEDL., HEN.). —  $2C_7H_5ON + 2HCl + SnCl_4$ . Krystallkörner. Färbt sich bei ca. 195° rötlich und zersetzt sich bei 243° (HELLER, B. 36, 4184). Schwer löslich in konz. Salzsäure.

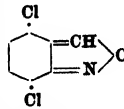
Anhydro-[2-methylamino-benzaldehyd]  $C_{16}H_{18}ON_2$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (BAMBERGER, B. 37, 986). — B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Anthranil, neben anderen Verbindungen (B., B. 37, 985). — Prismen (aus Ligroin). F: 139,5—140°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und siedendem Ligroin. Fast unlöslich in Wasser. Löst sich in heißer Salzsäure unter Bildung von 2-Methylamino-benzaldehyd.

Verbindung  $C_7H_5ONCl_2$ , „Anthranildichlorid“. B. Neben anderen Produkten beim Eintragen von Natriumnitrit in eine auf —17° abgekühlte Lösung von Anthranil in konz. Salzsäure (BAMBERGER, LUBLIN, B. 42, 1703). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. Löst sich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung in  $\alpha$ -Chlor-anthranil und Chlorwasserstoff.

$\alpha$ -Chlor-anthranil  $C_7H_4ONCl = C_6H_3Cl \left\langle \begin{smallmatrix} CH \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle O$ . B. Bei der Einw. von Chlor auf Anthranil in konz. Salzsäure bei —18°, neben Anthranildichlorid (s. o.) (BAMBERGER, LUBLIN, B. 42, 1701). Aus Anthranildichlorid beim Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Soda (B., L.). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). Riecht anthranilähnlich. F: 79—79,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. Leicht löslich in konz. Salzsäure, beim Verdünnen

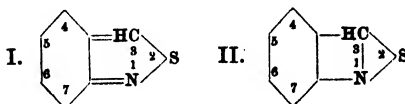
wieder fällbar. Gleich in seinen chemischen Eigenschaften dem Anthranil. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Blättchen. F: 184,5°. Schwer löslich in Alkohol.

**4.7-Dichlor-anthranil**  $C_6H_3ONCl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd mit Zinn und Eisessig (FRIEDLAENDER, SCHREIBER, *B.* 28, 1384). Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd mit Wasser auf 120–130° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 3876). — Nadeln (aus Ligroin). F: 112,5–113,2° (korr.) (*B.*, *D.*). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (*Fr.*, *SCH.*). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser (*Fr.*, *SCH.*). Unverändert löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren (*Fr.*, *SCH.*). Zersetzt sich bei der Einw. von heißer verdünnter Natronlauge unter Bildung von 3.6-Dichlor-anthränsäure und anderen Produkten (*Fr.*, *SCH.*).

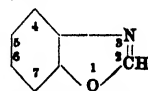


**$\alpha$ -Brom-anthranil**  $C_6H_4ONBr$  =  $C_6H_3Br\langle\begin{smallmatrix} CH \\ N \end{smallmatrix}\rangle O$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brom auf Anthranil in 66%iger Bromwasserstoffsäure bei –10° (BAMBERGER, LUBLIN, *B.* 42, 1705). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88,5°. Gleich in seinen Eigenschaften dem  $\alpha$ -Chlor-anthranil (s. o.).

**3.4-Benzo-isothiazol**,  **$\beta\gamma$ -Bensisothiazol**, **Thioanthranil**  $C_6H_4NS$ , Formel I bzw. II. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „ $\beta\gamma$ -Benzisothiazol“ abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* 122 [1926], 231. — *B.* Beim Erhitzen von Monothiocarbaminsäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester (Bd. VI, S. 468) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, POSNER, *B.* 28, 1027). Aus 2-Nitro-benzylmercaptan beim Behandeln mit 33%iger Kalilauge oder bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (*G.*, STELZNER, *B.* 29, 161, 162). — Anthranilähnlich riechendes (BAMBERGER, *B.* 42, 1667), hellgelbes Öl.  $Kp_{748}$ : 242–242,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,252 (*G.*, *P.*). Löst sich leicht in konz. Säuren und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser teilweise wieder aus (*G.*, *P.*). — Geht bei mehrwöchiger Einw. von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in (nicht näher beschriebenes) Benzaldehyd-diazoniumsulfat-(2) über (*B.*, *B.* 42, 1712, 1713). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (Bd. XIV, S. 25) (*G.*, LEUPOLD, *B.* 31, 2186). Beim Kochen mit Phenylhydrazin erhält man 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 399) (*G.*, *L.*). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln. F: 213° (korr.); schwer löslich in Alkohol (*B.*, *B.* 42, 1667). — Chloroplatinat  $2C_6H_4NS + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunliche Nadeln. Schwer löslich (*G.*, *P.*). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 123–124° (*G.*, *P.*).



**4. O-N-Methenyl-[2-amino-phenol]**, **Benzoxazol**  $C_7H_5ON$ , s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Benzoxazol“ abgeleiteten Namen. — Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (LADENBURG, *B.* 10, 1124). — *B.* Bei längerem Kochen



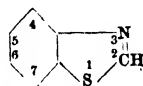
von 2-Amino-phenol mit Ameisensäure und Destillieren des entstandenen 2-Formamino-phenols (*L.*; vgl. BAMBERGER, *B.* 36, 2045, 2051, 2052) oder direkt aus letztgenannter Verbindung beim Erhitzen auf 160–170° (*B.*, *B.* 36, 2051). Bei der trockenen Destillation von 2-Amino-phenol mit Formamid (NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 3064). — Anthranilähnlich riechende (*B.*, *B.* 36, 2054) Prismen (*L.*). F: 30,5° (*L.*), 30° (*N.*).  $Kp$ : 182,5° (*L.*). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (*B.*, *B.* 36, 2054). Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (*B.*, *B.* 36, 2054). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Dampfbad oder beim Schütteln mit 2n-Salzsäure 2-Formamino-phenol (*B.*, *B.* 36, 2053, 2054). Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in 2-Amino-phenol über (*L.*). Gibt bei längerer Einw. von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eine nicht näher untersuchte Diazo-Verbindung (*B.*, *B.* 42, 1713; 1714). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° Trimethyl-[2-oxy-phenyl]-ammoniumjodid (Bd. XIII, S. 363) (*O.* FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] 73, 435). Beim Erhitzen mit Methyljodid ohne Methanol im Rohr auf 100° (*F.*, *R.*) oder besser auf 60° (CLARK, *Soc.* 1926, 233) erhält man 3-Methyl-benzoxazoliumjodid (s. u.). —  $C_7H_5ON + HgCl_2$ . Nadeln. Schmilzt unscharf zwischen 158° und 169° (*B.*, *B.* 36, 2055). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Wasser. Wird durch siedendes Wasser in Benzoxazol und  $HgCl_2$  gespalten.

**3-Methyl-benzoxazoliumhydroxyd**  $C_6H_4O_2N = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ O \end{smallmatrix}\rangle(OH)CH$ . — Jodid  $C_6H_4ON \cdot I$ . *B.* Beim Erhitzen von Benzoxazol mit Methyljodid im Rohr, zweckmäßig auf 60° (*O.* FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] 73, 436; vgl. CLARK, *Soc.* 1926, 233). Gelbliche Nadeln. F: 202° (Zers.) (*C.*; vgl. *F.*, *R.*). Ziemlich unbeständig, namentlich im Sonnenlicht (*F.*, *R.*). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther (*F.*, *R.*). Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 2-Methylamino-phenol (*F.*, *R.*).

**2-Chlor-benzoxazol**  $C_7H_4ONCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CCl$ . *B.* Aus Benzoxazolthion (Syst. No. 4278) bei vorsichtigem Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 454). Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Suspension von Benzoxazolthion in Chloroform und Behandeln der entstandenen Lösung mit kaltem Wasser (McCOY, *Am.* 21, 123). — Krystalle. F: 7° (S.). Kp: 201—202° (S.), 200° (Zers.) (McC.; v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* 122 [1926], 246 Anm. 10).  $n_D^{20}$ : 1,5678 (McC.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure (McC.). — Liefert beim Behandeln mit warmem Wasser (S.) oder Salzsäure (McC.) Benzoxazon (S. 177). Addiert Halogenwasserstoff in Ligroin-Lösung unter Bildung von 2,2-Dihalogen-benzoxazolin (S. 33) und gibt mit eiskalter Platinchlorwasserstoffsäure in konz. Salzsäure die Platinchlorid-Verbindung des 2,2-Dichlor-benzoxazolins (S. 33) (McC.). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,28) bei 0° den Salpetersäureester des 2-Chlor-2-oxy-benzoxazolins (S. 177) (McC.). Bei der Einw. von Alkoholen erhält man Benzoxazon (S. 177) und Alkylchloride (S.). Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge entsteht 2-Äthoxy-benzoxazol (S. 108) (McC.). 2-Chlor-benzoxazol gibt mit Phenol 2-Phenoxy-benzoxazol und eine nicht näher untersuchte, bei 190° schmelzende Verbindung, deren Lösung in konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure stark fluoresciert (S.). Mit Anilin entsteht Benzoxazon-anil (S.).

**2-Brom-benzoxazol**  $C_7H_4ONBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CBr$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Brom in eine Suspension von Benzoxazolthion (S. 181) in Chloroform und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser (McCOY, *Am.* 21, 124). — Krystalle. F: 27°. — Addiert Halogenwasserstoff in Ligroin-Lösung unter Bildung von 2,2-Dihalogen-benzoxazolin (S. 33).

**S.N-Methenyl-[2-amino-thiophenol], Benzthiazol**  $C_7H_4NS$ , s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Benzthiazol“ abgeleiteten Namen. — *B.* Aus 2-Chlor-benzthiazol beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 14). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von Formanilid mit Schwefel (H., *B.* 13, 1224). Beim Erhitzen von S-[2-Nitrophenyl]-thioglykolsäure mit konz. Natronlauge (FRIEDLAENDER, CHWALA, SLUBEK, *M.* 28, 270). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Dimethylanilin mit Schwefel (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 60; MÖH., KLOPPER, *B.* 31, 3164; RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] 93 [1916], 185). Beim Kochen von 2-Amino-thiophenol oder seinem Hydrochlorid mit wasserfreier Ameisensäure in Gegenwart von etwas Zink (H., *B.* 13, 18). Beim Erwärmen von salzsaurem 2-Amino-thiophenol mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung (H., *B.* 13, 1238). Aus Benzthiazol-carbonsäure-(2) beim Trocknen auf dem Wasserbad, beim Schmelzen, beim Kochen mit Wasser (H., *B.* 20, 2257) oder beim Kochen des Natriumsalzes mit verd. Salzsäure (REISSERT, *B.* 38, 3432). Aus 2-[(2-Amino-phenyl)-mercaptomethyl]-benzthiazol bei kurzem Erwärmen mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (UNGER, GRAFF, *B.* 30, 2399). Aus der Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$  (Syst. No.



4628) durch Erhitzen mit Schwefel (MÖH., KL.; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* 123 [1923], 2366). — Eigentümlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit. Siedet unzerlegt bei 230° (H., *B.* 13, 15), 229—231° (REI.). Schwerer als Wasser (H., *B.* 13, 15). Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser (H., *B.* 13, 15). Löst sich in verdünnten und konzentrierten Säuren unter Salzbildung (H., *B.* 13, 14). — Benzthiazol wird beim Erhitzen mit Kupfer auf 250° nicht verändert (H., *B.* 13, 16). Geht beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160° in 2-Chlor-benzthiazol über (H., *B.* 13, 16). Addiert Brom (H., *B.* 13, 16). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure erhält man 6-Nitro-benzthiazol (S. 44) (MYLIUS, Dissertation [Berlin 1883], S. 34). Liefert bei der Kalischmelze Ameisensäure und 2-Amino-thiophenol (H., *B.* 13, 18). Gibt mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge S.N-Dibenzoyl-[2-amino-thiophenol] (Bd. XIII, S. 401), 2-Phenyl-benzthiazol (S. 74) und Ameisensäure (REI.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid im Rohr auf 150° erhält man Dibenzthiazolyl-(2,2') (Syst. No. 4630), das auch beim Erhitzen von Benzthiazol mit 2-Chlor-benzthiazol entsteht (H., *B.* 13, 1229). —  $C_7H_4NS + HCl + AuCl_3$ . Schwer löslich (H., *B.* 13, 15). —  $2C_7H_4NS + 2HCl + PdCl_4$ . Orangerote Prismen und Blättchen (MÖH., *B.* 39, 862). —  $2C_7H_4NS + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich (H., *B.* 13, 15). —  $2C_7H_4NS + H_4Fe(CN)_6$ . Blättchen (aus viel Wasser). Fast unlöslich in Alkohol; sehr schwer und nicht unzerlegt löslich in siedendem Wasser (MÖH., KR.).

**3-Methyl-benzthiazoliumhydroxyd**  $C_8H_6ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} (OH)CH$ . *B.* Das Jodid entsteht bei kurzem Erhitzen von Benzthiazol mit Methyljodid auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 16). Das Nitrat erhält man neben wenig Sulfat bei vorsichtiger Oxydation



von 3-Methyl-benzthiazolthion (S. 185) mit verd. Salpetersäure (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 65; MÖH., KLOPPER, *B.* 31, 3165; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLMANN, *Soc.* 123 [1923], 2367). — Das Sulfat liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und Eindampfen der Lösung die Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \diagup \text{S} \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$  (Syst. No. 4628) (MÖH., KL.; RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] 93 [1916], 192; MILLS, CL., AE.). — Jodid  $C_6H_5SN \cdot I$ . Nadeln. F: 210° (H.). Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (H.). —  $2C_6H_5SN \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe (MÖH., KL.) Tafeln (aus salzsaurer Lösung) (MÖH., KR.; MÖH., KL.; MILLS, CL., AE.).

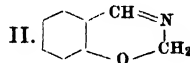
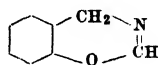
**2-Chlor-benzthiazol**  $C_7H_4NCIS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{S} \diagdown \end{smallmatrix} CCl$ . Das Molekulargewicht wurde vaporimetrisch bestimmt (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 9). — *B.* Beim Erhitzen von Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160° (Ho., *B.* 12, 1127; 13, 9; HUNTER, *Soc.* 127 [1925], 1488). Entsteht analog aus Benzthiazol (Ho., *B.* 13, 16). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt dann bei ca. 24° (Ho., *B.* 13, 9). Kp: 248° (Ho., *B.* 12, 1127). Leicht löslich in Alkohol (Ho., *B.* 12, 1127). — Gibt beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 100° Benzthiazol (Ho., *B.* 13, 14). Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht 2-Chlor-6-nitro-benzthiazol (s. u.) (Ho., *B.* 13, 10). Liefert bei der Kalischmelze 2-Amino-thiophenol, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff (Ho., *B.* 13, 20). Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 2-Äthoxy-benzthiazol (S. 109) (Ho., *B.* 13, 10). Beim Erwärmen mit alkoh. Natriumhydrosulfid-Lösung erhält man Benzthiazolthion (S. 185) (Hö., *B.* 20, 1790). Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzthiazol mit Zink oder Benzthiazol entsteht Dibenzthiazolyl-(2,2') (Syst. No. 4630) (Ho., *B.* 13, 1229). —  $C_7H_4NCIS + HCl$ . Zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (Ho., *B.* 12, 1127). Wird durch Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt (Ho., *B.* 12, 1127).

**6-Nitro-benzthiazol**  $C_7H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-thiophenol mit konz. Ameisensäure (MYLIUS, Dissertation [Berlin 1883], S. 48; JACOBSON, KWAYSSER, *A.* 277, 244). Beim Behandeln von Benzthiazol mit Salpeterschwefelsäure (M.). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Ligroin). F: 174° (M.), 176–177° (J., K.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther, schwer in Alkohol, Ligroin und heißem Wasser (M.). Löst sich in konz. Säuren und wird aus diesen auf Zusatz von Wasser unverändert gefällt (M.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-amino-thiophenol (M.). —  $2C_7H_4O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln (M.).

**2-Chlor-6-nitro-benzthiazol**  $C_7H_3O_2N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{S} \diagdown \end{smallmatrix} CCl$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-benzthiazol mit Salpeterschwefelsäure (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 10). — Gelbliche Nadeln. F: 192°. Löslich in heißem, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

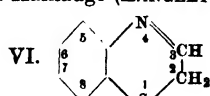
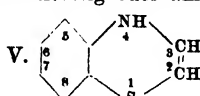
## 2. Stammkerne $C_8H_7ON$ .

1. **5,6-Benzo-1,3-oxazin**  $C_8H_7ON$ , Formel I bezw. II. Bezeichnung als „Cumarazin“: CEBRIAN, *B.* 31, 1595.



2. **Benzo-1,4-oxazin**  $C_8H_7ON$ , Formel III bezw. IV.

**Benzo-1,4-thiazin**  $C_8H_7NS$ , Formel V bezw. VI. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-thiophenol mit  $\alpha,\beta$ -Dibrom-äthylen in Gegenwart von Eisessig oder alkoh. Kalilauge (LANGLET,



*Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 20). — Chinolinartig riechendes Öl. Kp: 236–238°.  $D_4^{20}$ : 1,184. Mischbar mit Alkohol und Äther; vereinigt sich mit Wasser zu einem Hydrat, das sich bei gelindem Erwärmen trübt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird von Salpetersäure erst gelb, dann grün gefärbt. — Salpetersäure (D: 1,4) oxydiert die Base leicht zu einem farblosen Produkt, wahrscheinlich einem Sulfon. —  $2C_8H_7NS + H_2SO_4$ . Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. —  $C_8H_7NS + HNO_3$ . Luftbeständige Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. —  $2C_8H_7NS + 2HCl + ZnCl_2$ . Nadeln (aus Wasser). —  $2C_8H_7NS + 2HI + CdI_2$ . Farblose Nadeln (aus Salzsäure). Sehr schwer löslich in warmem Wasser. —  $C_8H_7NS + HgCl_2$ . Schuppen (aus Alkohol). —  $C_8H_7NS + HCl + HgCl_2$ . Nadeln (aus Wasser). In Alkohol leichter löslich als das vorangehende Salz. —  $C_8H_7NS + HI + HgI_2$ .

Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. —  $C_8H_7NS + HI + 2BiI_3$ . Braunrote Nadeln (aus Salzsäure). —  $2C_8H_7NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangerote Nadeln. Löslich in siedendem Wasser, leichter in siedender Salzsäure.

[Benzo-1,4-thiazin]-carbonsäure-(4)-amid  $C_8H_8ON_2S = C_6H_4 \begin{matrix} N(CO \cdot NH_2) \cdot CH \\ S \cdots \cdots CH \end{matrix}$

B. Aus Kaliumcyanat und schwefelsaurem Benzoparathiazin in siedendem Wasser (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 25). — Nadeln. F: 141°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser.

[Benzo-1,4-thiazin]-thiocarbonsäure-(4)-anilid  $C_{15}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4 \begin{matrix} N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \\ S \cdots \cdots CH \end{matrix}$

B. Aus Benzoparathiazin und Phenylsenföhl (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 26). — Blätter. F: 154°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

3. **3-Methyl- $\beta$ , $\gamma$ -benzisoxazol, 3-Methyl-anthranil**  $C_8H_7ON$ , s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol und ebullioskopisch in Aceton bestimmt (BAMBERGER, ELGER, B. 36, 1617). — B. Bei der Reduktion von 2-Nitroso-acetophenon mit Zinkstaub und Eisessig (HELLER, *J. pr.* [2] 77, 167). Aus 2-Nitro-acetophenon bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in Wasser (CAMPS, B. 32, 3232; Ar. 240, 430; BA., E., B. 36, 1616), besser mit Zinn und Eisessig (BA., E., B. 36, 1619), beim Behandeln mit Zinn und verd. Salzsäure (C., B. 32, 3232; Ar. 240, 428), mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure, mit Zinkstaub in Gegenwart von Natronkalk, mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (C., Ar. 240, 429, 430, 431) oder mit Aluminiumamalgam in Wasser (C., Ar. 240, 431; vgl. BA., E., B. 36, 3654). Bei der Oxydation von 2-Amino-acetophenon mit neutralisierter Sulfomonopersäure-Lösung (BA., E., B. 36, 3649). Beim Erhitzen von Anthranil-essigsäure-(3) (Syst. No. 4308) auf 110—120° (H., TISCHNER, B. 42, 4562). — Stark lichtbrechendes (C., Ar. 240, 434), im Kältegemisch zu Nadeln erstarrendes Öl von anthranilähnlichem Geruch (BA., E., B. 36, 1617). Färbt sich am Licht und beim Aufbewahren gelblich (C., Ar. 240, 434).  $Kp_{10}$ : 110,5—111° (BA., E., B. 36, 1617). Mit Wasserdampf leicht flüchtig (C., Ar. 240, 434);  $Kp_{10}$ : 110,5—111° (BA., E., B. 36, 1617). Mit Wasserdampf leicht flüchtig (C., Ar. 240, 434);  $Kp_{10}$ : 110,5—111° (BA., E., B. 36, 1617).  $D_4^{20}$ : 1,1334 (BRÜHL, B. 36, 4295).  $n_D^{20}$ : 1,5702;  $n_D^{25}$ : 1,5780;  $n_D^{30}$ : 1,6000;  $n_D^{35}$ : 1,6221 (BR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Ligroin, löslich in siedendem Acetanhydrid (C., Ar. 240, 435). Unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in konz. Salzsäure; wird aus der Lösung in konz. Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden (C., Ar. 240, 435). — Liefert beim Erhitzen für sich bei Luftzutritt Indoxyl und Indigo (BA., E., B. 36, 1613, 1624; vgl. C., Ar. 240, 435). Bei der Oxydation mit einem Gemisch aus Kaliumdichromat, verd. Schwefelsäure und verd. Salpetersäure erhält man 2-Nitroso-acetophenon (HELLER, *J. pr.* [2] 77, 166). Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung beim Kochen (C., B. 32, 3232; Ar. 240, 435). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (C., B. 32, 3232; Ar. 240, 435) sowie beim Kochen mit Natronlauge (BA., B. 42, 1668) entsteht 2-Amino-acetophenon. Zersetzt sich beim Schmelzen mit Ätznatron (C., Ar. 240, 435). Beim allmählichen Eintragen von Natriumnitrit in die gekühlte Lösung von 3-Methyl-anthranil in konz. Salzsäure entstehen Acetophenon-diazoniumchlorid-(2) [isoliert als Acetophenon-(2azo1)-naphthol-(2); Bd. XVI, S. 211] und das Dichlorid des 3-Methyl-anthranils (BA., E., B. 36, 1614, 1621; vgl. C., Ar. 240, 436). Letztgenannte Verbindung entsteht neben  $\alpha$ -Chlor-3-methyl-anthranil beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Lösung von 3-Methyl-anthranil in konz. Salzsäure (BA., E., B. 36, 1613, 1624). — 3-Methyl-anthranil gibt die Fichtenspan-Reaktion (C., Ar. 240, 435). —  $C_8H_7ON + 1\frac{1}{2}HgCl_2$ . Nadeln. F: 169,5° (BA., E., B. 36, 1617). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in seine Komponenten. —  $2C_8H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Schuppen (C., Ar. 240, 436).

Dichlorid  $C_8H_7ONCl_2$ . B. Beim allmählichen Eintragen von Natriumnitrit in eine gekühlte Lösung von 3-Methyl-anthranil in konz. Salzsäure (CAMPS, Ar. 240, 436; vgl. BAMBERGER, ELGER, B. 36, 1613, 1621) oder besser beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 3-Methyl-anthranil in konz. Salzsäure (B., E., B. 36, 1613, 1624). — Stark lichtbrechende Prismen (aus Petroläther) (B., E.). F: 101—101,5° (B., E.), 101—102° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in siedendem Petroläther, fast unlöslich in Wasser (B., E.). — Macht aus Kaliumjodid in Gegenwart von Essigsäure Jod frei (B., E.). Beim Erhitzen mit Wasser tritt zunächst eine indigofähnliche Färbung auf; bei weiterem Erhitzen wird die Flüssigkeit violettgrau, später gelb und enthält dann eine grünschwärze Substanz in Suspension, während  $\alpha$ -Chlor-3-methyl-anthranil überdestilliert (B., E.; vgl. C.). — Riecht campherähnlich (B., E.).

**$\alpha$ -Chlor-3-methyl-anthranil**  $C_8H_7ONCl = C_8H_7Cl \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{O}$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 3-Methyl-anthranil in konz. Salzsäure (BAMBERGER, ELGER, B. 36, 1624). Beim Erhitzen des Dichlorids des 3-Methyl-anthransils (S. 45) mit Wasser (B., E., B. 36, 1622). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97,5–98°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in kaltem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen für sich (nicht näher beschriebenen)  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-indigo. —  $C_8H_7ONCl + 1\frac{1}{2} HgCl_2$ . Nadeln. F: 183,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Ligroin.

**4. O-N-Äthenyl-[2-amino-phenol], 2-Methyl-benzoxazol**  $C_8H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-phenol mit längerem Kochen mit Acetanhydrid (LADENBURG, B. 9, 1524) oder mit Acetessigester (NIEMENTOWSKI, B. 30, 3069). Bei der Destillation von 2-Acetamino-phenol mit Phosphorperoxyd (L., B. 9, 1526). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch (L.). Kp: 200–201° (L.). D: 1,1365 (L.). 2-Methyl-benzoxazol-Dampf zeigt bei Atmosphärendruck unter dem Einfluß von Teslaströmen gelbe Luminescenz (KAUFFMANN, Ph. Ch. 28, 697, 705). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (L.). — Färbt sich an der Luft bald rötlich (L.). Liefert bei längerem Stehenlassen mit Wasser oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 2-Acetamino-phenol (L.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 120° entsteht 2-Amino-phenol (L.). —  $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Lösen in verd. Alkohol (L.).

**5-Chlor-2-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7ONCl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-acetamino-phenol über den Schmelzpunkt (URSON, Am. 32, 42). — Nadeln von angenehmem Geruch (U.). F: 53–54° (U.). Kp: 218–220° (U.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (U.). Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilauge (U.). — Liefert beim Nitrieren 5-Chlor-6-nitro-2-methyl-benzoxazol (BAYER & Co., D. R. P. 186655; C. 1907 II, 1132; Frdl. 8, 602). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140–150° entsteht (nicht näher beschriebene) 5-Chlor-2-methyl-benzoxazol-sulfonsäure-(6) (B. & Co., D. R. P. 194935; C. 1908 I, 1114; Frdl. 9, 149). —  $C_8H_7ONCl + HCl$ . Niederschlag. F: 129–130,5° (U.). Sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilauge. Verliert schon beim Aufbewahren an der Luft Chlorwasserstoff. —  $2C_8H_7ONCl + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 200° (U.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Wird durch Wasser zersetzt.

**5-Chlor-6-nitro-2-methyl-benzoxazol**  $C_8H_5O_3N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 5-Chlor-2-methyl-benzoxazol mit Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 186655; C. 1907 II, 1132; Frdl. 8, 602). — F: 148–149° (B. & Co.). — Liefert beim Kochen mit verd. Mineralsäuren 4-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol (B. & Co.). Bei der Reduktion mit Eisen in essigsaurer Lösung entsteht 5-Chlor-6-amino-2-methyl-benzoxazol (KALLE & Co., D. R. P. 200601; C. 1908 II, 554; Frdl. 9, 333).

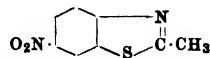
**7-Brom-5-nitro-2-methyl-benzoxazol**  $C_8H_5O_3N_2Br$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 6-Brom-4-nitro-2-acetamino-phenol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, Soc. 69, 1327). — Nadeln (aus Eisessig). F: 146–147°.

**S-N-Äthenyl-[2-amino-thiophenol], 2-Methyl-benzthiazol**  $C_8H_9NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von Thioacetanilid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (JACOBSON, B. 19, 1072). Aus 2-Amino-thiophenol beim Kochen mit Acetaldehyd (A. W. HOFMANN, B. 13, 1236) oder Acetanhydrid oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 150° (H., B. 13, 21) oder mit Acetonitril im Rohr auf 180° (H., B. 13, 1238). — Öl von pyridinartigem Geruch und brennendem Geschmack (J.). Kp: 238° (H., B. 13, 21), 238–240° (J.). Mit Wasserdampf flüchtig (H., B. 13, 21). Löslich in Salzsäure (J.). — Liefert beim Schütteln mit Kaliumpermanganat in kalter wäßriger oder essigsaurer Lösung zunächst Benzthiazol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4308), die im ersten Fall größtenteils, im letzten Fall vollständig in Kohlendioxyd und Benzthiazol zerfällt (H., B. 20, 2257). —  $2C_8H_9NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln oder Prismen (H., B. 13, 21).

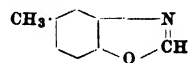
**2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-benzthiazol**  $C_{14}H_9O_2NS =$   
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{HC} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4$  oder 2-Phthalidylidenmethyl-benzthiazol  $C_{14}H_9O_2NS$   
 $= C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4$ , 2-Phthalylmethyl-benzthiazol. B. Beim Erhitzen

gleicher Teile 2-Methyl-benzthiazol und Phthalsäureanhydrid mit etwas Zinkchlorid auf 180—200° (JACOBSON, *B.* 21, 2630). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimiert fast unzersetzt. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

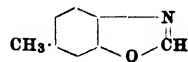
6. **Nitro-2-methyl-benzthiazol**  $C_8H_6O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-thiophenol und Acetylchlorid (MYLIUS, Dissertation [Berlin 1883], S. 48). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 5-Nitro-2-amino-thiophenol und Essigsäure.



5. **O.N-Methenyl-[2-amino-p-kresol], 5-Methyl-benzoxazol**  $C_8H_7ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von salzsaurem 2-Amino-p-kresol mit Natriumformiat (A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* 14, 572). — Krystalle. F: 45—46°.

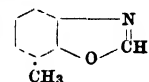


6. **O.N-Methenyl-[6-amino-m-kresol], 6-Methyl-benzoxazol**  $C_8H_7ON$ , s. nebenstehende Formel.

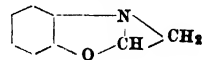


8. **S.N-Methenyl-[6-amino-thio-m-kresol], 6-Methyl-benzthiazol**  $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 < \underset{S}{N} > CH$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem 6-Amino-thio-m-kresol mit Ameisensäure (Hess, *B.* 14, 492). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 15°. Kp: 255°. Löslich in Alkohol und Äther. Liefert mit Säuren Salze, die schon beim Eindampfen in die Komponenten zerfallen. —  $2C_8H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln.

7. **O.N-Methenyl-[6-amino-o-kresol], 7-Methyl-benzoxazol**  $C_8H_7ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation äquimolekularer Mengen von salzsaurem 6-Amino-o-kresol und Natriumformiat (A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* 14, 570). — Krystalle. F: 38—39°. Kp: 200°.



8. **2.3-Methylen-benzoxazolin**  $C_8H_7ON$ , s. nebenstehende Formel.



**2.3-Methylen-benzthiazolin**  $C_8H_7NS = C_6H_4 < \underset{S}{N} > CH - CH_2$ . Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] als Verbindung  $C_{16}H_{14}N_2S_2$  der Konstitution  $C_6H_4 < \underset{S}{N(CH_3)} > C < \underset{S}{N(CH_3)} > C_6H_4$  (Syst. No. 4628) erkannt.

### 3. Stammkerne $C_8H_7ON$ .

1. **2-Phenyl- $\Delta^1$ -oxazolin**  $C_8H_7ON = \begin{matrix} H_2C-N \\ | \\ H_2C-O-C-C_6H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-benzamid bei schnellem Lösen in heißem Wasser oder kurzem Erhitzen mit Natronlauge oder alkoh. Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2495). Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Bis-[ $\beta$ -benzamino-äthyl]-diselenid (MICHELS, *B.* 25, 3048). Aus Benzimino-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-äther beim Kochen mit Natronlauge oder beim Verdunsten der äther. Lösung über Schwefelsäure (G., NEUMANN, *B.* 25, 2385, 2386; vgl. WISLICENUS, KÖRBER, *B.* 35, 166). Bei der Destillation von N-Benzoyl-äthylenimin (Bd. XX, S. 2) (G., STELZNER, *B.* 28, 2933). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit (G., H.). Kp: 242—243° (G., H.).  $D_4^{20}$ : 1,1223 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218).  $n_D^{20}$ : 1,5598;  $n_D^{25}$ : 1,5655;  $n_D^{30}$ : 1,5807;  $n_D^{35}$ : 1,5943 (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (G., H.). — Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-benzylamin (G., St., *B.* 29, 2382). Liefert beim Eindampfen mit der äquimolekularen Menge Salzsäure das Hydrochlorid des Benzoessäure-[ $\beta$ -amino-äthyl]-esters, mit überschüssiger Salzsäure N-[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-benzamid (G., H.). Letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erhitzen des salzsauren 2-Phenyl- $\Delta^1$ -oxazolins über den Schmelzpunkt (W., K.). — Hydrochlorid. F: 81° (W., K.). —  $C_8H_7ON + HBr$  (G., H.). —  $2C_8H_7ON + H_2Cr_2O_7$ . Gelbrote Nadeln (G., H.). —  $2C_8H_7ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (W., K.). Schwer löslich (G., H.). — Pikrat  $C_8H_7ON + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 177° (G., H.). Schwer löslich.

**2-[3-Nitro-phenyl]- $\Delta^1$ -oxazolin**  $C_8H_6O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C-N \\ | \\ H_2C-O-C-C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ . *B.* Beim Erwärmen von N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-3-nitro-benzamid mit alkoh. Kalilauge (ELFELDT, *B.* 24, 3219). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 118,5—119,5°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. —  $2C_8H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Aufschäumen bei 195°. — Pikrat  $C_8H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Schmilzt bei 145—146° zu einer rotgelben Flüssigkeit.

**2-Phenyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_8H_7NS = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erwärmen von [ $\beta$ -Benz-amino-äthyl]-benzyl-sulfid (MICHELS, *B.* 25, 3051) oder Bis- $[\beta$ -benzamino-äthyl]-disulfid (COBLENTZ, GABRIEL, *B.* 24, 1123) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad. Beim Kochen von Thiobenzamid mit Äthylenbromid (G., HEYMANN, *B.* 23, 158). Beim Erhitzen von Thiobenzamid mit bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin auf 160–165° (G., v. HIRSCH, *B.* 20, 2610). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension von S.N.-Äthylen-isothioharnstoff (S. 136) in Benzol (G., LEUPOLD, *B.* 31, 2833). — Chinolinartig riechendes Öl. Kp: 275–277° (G., HEY., *B.* 23, 158). Mit Wasserdampf flüchtig (G., L.). Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilauge (G., HEY., *B.* 23, 158). — Beim Eindampfen der salzsauren Lösung mit Bromwasser auf dem Wasserbad hinterbleibt ein Sirup, der mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150–160° erhitzt Taurin und Benzoesäure liefert (G., HEY., *B.* 23, 159). —  $C_8H_7NS + 2Br$ . *B.* Aus 2-Phenyl- $\Delta^2$ -thiazolin und Brom in alkoh. Lösung (G., HEY., *B.* 24, 784). Gelbe Nadeln. —  $2C_8H_7NS + 3HCl$ . Hygroskopische Krystalle (C., G.). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2C_8H_7NS + H_2Cr_2O_7$ . Orangegelbe Nadeln, die sich an der Luft allmählich bräunen (G., L.). —  $2C_8H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, kristallinischer Niederschlag (G., HEY., *B.* 23, 158). — Pikrat  $C_8H_7NS + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 173–174° (G., L.). Schwer löslich (G., HEY., *B.* 23, 158; C., G.).

**2-[4-Brom-phenyl]- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_8H_7NBrS = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot C_6H_4Br \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen von 4-Brom-thiobenzamid mit Äthylenbromid (SAULMANN, *B.* 33, 2637). — Nadeln. F: 88°. —  $2C_8H_7NBrS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. F: 217° (Zers.). — Pikrat  $C_8H_7NBrS + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 202°. Fast unlöslich in Wasser und Äther.

## 2. Isozimtaldoxim, Zimtisoaldoxim $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} NH$ .

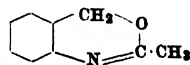
**N-Phenyl-isozimtaldoxim**  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Zimtaldehyd (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] 14 II, 41). — Leicht veränderliche, gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150–151°.

**N-Benzyl-isozimtaldoxim**  $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>. *B.* Aus Zimtaldehyd und N-Benzyl-hydroxylamin in warmer alkoholischer Lösung (NEUBAUER, *A.* 298, 192). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. — Erleidet beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung keine Veränderung.

**N-Aminoformyl-isozimtaldoxim, Isozimtaldoxim-N-carbonsäureamid, „Cinnamalcarbamidoxim“**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ <sup>1)</sup>. *B.* Beim Eintragen von Zimtaldehyd und Salpetersäure in eine aus Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in eiskaltem Wasser hergestellte, Isooxyharnstoff (Bd. III, S. 96) enthaltende Lösung (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 13, 33). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 154–155°. 100 cm<sup>3</sup> Alkohol von 13° lösen 1,4 g, 100 cm<sup>3</sup> siedender Alkohol lösen 22 g. — Liefert beim Behandeln mit wäbr. Salzsäure Ammoniumchlorid und Zimtsäurenitril, mit alkoh. Salzsäure Ammoniumchlorid und Zimtsäureamid, mit wäbriger oder alkoholischer Kalilauge Kaliumcyanat und niedrigschmelzendes Zimtaldoxim.

**N-Benzyl-3-nitro-isozimtaldoxim**  $C_{16}H_{14}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>. *B.* Aus 3-Nitro-zimtaldehyd und N-Benzyl-hydroxylamin in warmer alkoholischer Lösung (NEUBAUER, *A.* 298, 193). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 123°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Bleibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung größtenteils unverändert.

**3. 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_9H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem 2-Amino-benzylbromid mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 3515). Aus den aus 2-Acetamino-benzylalkohol und Halogenwasserstoff entstehenden Verbindungen  $C_8H_9ONHlg$  (Bd. XIII, S. 618; diese Verbindungen sind vielleicht als krystallwasserhaltige Salze des 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-oxazins  $C_9H_9ON + Hlg + H_2O$  aufzufassen) beim Lösen in Wasser oder beim Behandeln mit Diäthylamin in äther. Suspension (AUWERS, *B.* 37, 2254, 2262). — Stechend riechendes Öl. Destilliert nicht unzersetzt (G., P.). — Die Salze gehen in wäbr. Lösung bei Zimmertemperatur schnell, in der Wärme augenblicklich in Salze des [2-Amino-benzyl]-acetats über (AU.; vgl. G., P.). Beim

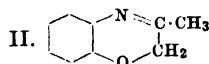
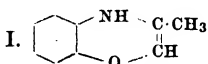


<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 1.

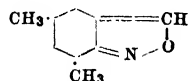
Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Phosphorpentasulfid zunächst auf 100°, dann auf 130—140° entsteht 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-thiazin (G., P.). —  $C_6H_5ON + HBr$ . Krystallinisches Pulver. F: 170—172° (G., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. —  $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Lachsfarbene Krystalle. F: 219° (Zers.) (Au.). — Pikrat  $C_6H_5ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 148—149° (Au.), 146—149° (G., P.).

**2-Methyl-4.5-benzo-1.3-thiazin**  $C_6H_5NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-benzylchlorid mit Thioacetamid auf 100° (GABRIEL, POSNER, B. 27, 3519). Beim Erhitzen von [2-Acetamino-benzyl]-acetat mit Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad (G., P.). Beim Erwärmen von 2.2'-Bis-acetamino-dibenzylsulfid mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbad (G., P.). Beim Erhitzen von 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-oxazin-hydrobromid mit Phosphorpentasulfid zunächst auf 100°, dann auf 130—140° (G., P.). — Säulen (aus Ligroin). F: 45—46° (G., P.). Kp<sub>771</sub>: 265—267° (geringe Zersetzung) (G., P.). Mit Wasserdampf flüchtig (G., P.). Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Alkohol und Äther (G., P.). Leicht löslich in Säuren (G., P.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (G. bei KIPPENBERG, B. 30, 1146). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 180° entsteht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff 2.2'-Diamino-dibenzylsulfid (G., P.). —  $2C_6H_5NS + H_2Cr_2O_7$ . Rotgelbe Nadeln (G., P.). —  $2C_6H_5NS + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Orange-gelbe Nadeln (G., P.). — Pikrat  $C_6H_5NS + C_6H_5O_7N_3$ . Schuppen. Schmilzt bei 178° unter Schwärzung (G., P.).

**4. 3-Methyl-[benzo-1.4-oxazin]**  $C_6H_5ON$ , Formel I bezw. II. B. Bei der Einw. von Zinnchlorür und rauchender Salzsäure auf 2-Nitro-phenoxyacetone in alkoh. Lösung (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1641). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Gibt mit Salzsäure eine gelbe, mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. —  $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelblichbraune Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°.

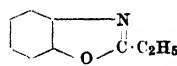


**5. 5.7-Dimethyl-β-γ-benzisoxazol, 5.7-Dimethyl-anthra-nil**  $C_6H_5ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Azido-3.5-dimethyl-benzaldehyd beim Erhitzen mit Wasser auf 110° (BAMBERGER, DEMUTH, B. 34, 3877). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.



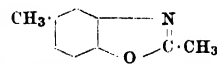
**6. 2-Äthyl-benzoxazol**  $C_6H_5ON$ , s. nebenstehende Formel.

**2-Äthyl-benzthiazol**  $C_6H_5NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot C_2H_5$ .

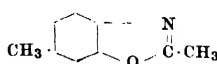


B. Beim Erhitzen von 2-Amino-thiophenol mit Propionylchlorid im Rohr auf 150° (A. W. HOFMANN, B. 13, 21). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp: 252°. —  $2C_6H_5NS + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen.

**7. O.N-Äthenyl-[2-amino-p-kresol], 2.5-Dimethyl-benzoxazol**  $C_6H_5ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-p-kresol mit wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Acetanhydrid (NOELTING, KOHN, B. 17, 361). — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp<sub>745</sub>: 218—219° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Löslich in Säuren. — Geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in 2-Acetamino-p-kresol über. — Hydrochlorid. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Unbeständig. —  $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.



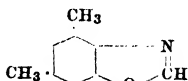
**8. O.N-Äthenyl-[6-amino-m-kresol], 2.6-Dimethyl-benzoxazol**  $C_6H_5ON$ , s. nebenstehende Formel.



**S.N-Äthenyl-[6-amino-thio-m-kresol], 2.6-Dimethyl-benzthiazol**  $C_6H_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ . B. Bei der Oxydation von Thioacet-p-toluidid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (JACOBSON, NEY, B. 22, 907). Beim Erhitzen von 6-Amino-thio-m-kresol mit Acetanhydrid (HESS, B. 14, 493). — Öl. Kp: 265° (korr.) (J., N.). —  $C_6H_5NS + HCl + AuCl_3$ . Helligelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 165° (J., N.). —  $2C_6H_5NS + 2HCl + PtCl_4$  (H.).

**9. 4.6-Dimethyl-benzoxazol**  $C_6H_5ON$ , s. nebenstehende Formel.

**4.6-Dimethyl-benzthiazol**  $C_6H_5NS = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CH$ . B. Bei der Oxydation von Thioacetessigsäure-asymm.-m-xylylid (Bd. XII, S. 1117) mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (GUDEMAN, B. 21, 2550). — Gelbliches Öl von widerlichem Geruch. —  $C_6H_5NS + HCl$ . —  $2C_6H_5NS + 2HCl + PtCl_4$ .



4. Stammkerne  $C_{10}H_{11}ON$ .

1. **2-Phenyl- $\Delta^3$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \\ H_3C - O - C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Das

Hydrobromid entsteht beim Lösen von N-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-benzamid in heißem Wasser (GABRIEL, ELFFELDT, B. 24, 3214). — Öl von eigentümlichem Geruch und beißendem Geschmack. Destilliert nicht unzersetzt. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Geht beim Eindampfen mit der äquimolekularen Menge wäßr. Bromwasserstoffsäure in das Hydrobromid des Benzoesäure-[ $\gamma$ -amino-propyl]-esters über; überschüssige Bromwasserstoffsäure liefert N-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-benzamid zurück. —  $2C_{10}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln. F: 185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 151°.

2. **[3-Nitro-phenyl]- $\Delta^3$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \\ H_3C - O - C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ .

B. Beim Erhitzen von N-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-3-nitro-benzamid mit alkoh. Kalilauge (ELFFELDT, B. 24, 3221). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Äther). F: 93–94°. —  $2C_{10}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbener, kristallinischer Niederschlag. F: 196° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{10}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 123–124°.

2-Phenyl- $\Delta^3$ -dihydro-1.3-thiazin  $C_{10}H_{11}NS = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \\ H_3C - S - C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen

von Bis-[ $\gamma$ -benzamino-propyl]-disulfid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (LEHMANN, B. 27, 2173). Beim Erhitzen von Thiobenzamid mit  $\gamma$ -Chlor-propylbromid (PINKUS, B. 26, 1077). — Nadeln (aus Wasser). F: 44–45° (P.). Destilliert nicht unzersetzt (P.). Mit Wasserdampf flüchtig (P.). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich (P.). — Verhalten gegen konz. Salzsäure: P. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Bromwasser entstehen  $\gamma$ -Amino-propan- $\alpha$ -sulfonsäure und  $\gamma$ -Benzamino-propan- $\alpha$ -sulfonsäure (P.). —  $C_{10}H_{11}NS + HCl + HgCl_2$ . Nadeln. F: 140–142° (P.). —  $2C_{10}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ . F: 185° (P.). Schwer löslich.

3. **Methyl-2-phenyl- $\Delta^3$ -dihydro-1.3-thiaziniumhydroxyd**  $C_{11}H_{15}ONS = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot OH \\ | \\ H_3C - S - C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Phenyl- $\Delta^3$ -dihydro-1.3-thiazin (PINKUS, B. 26, 1079). — Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung des Chlorids entsteht  $\gamma$ -Methylamino-propan- $\alpha$ -sulfonsäure. Beim Behandeln des Jodids mit 33%iger Kalilauge bei Luftzutritt erhält man Bis-[ $\gamma$ -benzoylmethylamino-propyl]-disulfid (Bd. IX, S. 206). — Jodid  $C_{11}H_{15}SN \cdot I$  (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 184°. Löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_{11}H_{15}SN \cdot Cl + PtCl_4$  (bei 100°). Gelbrote Krystalle. Schmilzt unter Bräunung bei 191°.

2. **2-Benzyl- $\Delta^3$ -oxazolin**  $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} H_3C - N \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Entsteht in geringer Menge beim Kochen von Phenyllessigsäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] mit Natronlauge (ELFFELDT, B. 24, 3222). — Öl von durchdringendem Geruch und beißendem Geschmack. Mit Wasserdampf flüchtig. — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . F: 130–131°.

3. **2-o-Tolyl- $\Delta^3$ -oxazolin**  $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} H_3C - N \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln von o-Tolylsäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] mit warmer Alkalilauge (SALOMON, B. 26, 1322). — Öl.  $Kp_{760}$ : 254–255°. — Beim Eindampfen mit der äquimolekularen Menge wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht das Hydrobromid des o-Tolylsäure-[ $\beta$ -amino-äthyl]-esters; mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure erhält man o-Tolylsäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] zurück. —  $2C_{10}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbenes Krystallpulver. Schmilzt bei 188–189° unter Zersetzung. — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 144–145°.

2-o-Tolyl- $\Delta^3$ -thiazolin  $C_{10}H_{11}NS = \begin{matrix} H_3C - N \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von o-Tolylsäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] mit Phosphorpentasulfid auf 150° (SALOMON, B. 26, 1329). Aus Thio-o-tolylsäure-amid und siedendem Äthylbromid (GABRIEL, HEYMANN, B. 24, 786). — Öl.  $Kp_{760}$ : 281–282° (S.);  $Kp_{760}$ : 200–203° (G., H.). —  $2C_{10}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ . F: 199° (Zers.) (S.); zersetzt sich bei 200° (G., H.). — Pikrat  $C_{10}H_{11}NS + C_6H_5O_7N_3$  (G., H.; S.). Gelbe Nadeln. F: 131–132° (S.).

4. **2-p-Tolyl- $\Delta^3$ -oxazolin**  $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} H_3C - N \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von p-Tolylsäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] mit Natronlauge (SALOMON, B. 26, 1325). — Nadeln.

F: 66°.  $Kp_{760}$ : 264—265°. —  $2C_{10}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln. F: 185° bis 186° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 187—188°.

**2-p-Tolyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{10}H_{11}NS = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ H_3C-S-C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von p-Toluylsäure- $[\beta$ -brom-äthylamid] mit Phosphorpentasulfid auf 150° (SALOMON, B. 26, 1329). Aus Thio-p-toluylsäure-amid und siedendem Äthylbromid (GABRIEL, HEYMANN, B. 24, 787). — Tafeln (aus Alkohol). F: 80° (S.), 81° (G., H.).

**5. 5-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von N- $[\beta$ -Brom-propyl]-benzamid mit wäbriger oder alkoholischer Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, B. 23, 2499; UEDINCK, B. 32, 968). Beim Erhitzen von N-Allyl-benzamid mit wenig  $SO_2$  enthaltender Schwefelsäure auf 90° oder mit Chlorwasserstoff in Benzol-Lösung auf 130° (KAY, B. 26, 2849). — Chinolinartig riechendes Öl (K.).  $Kp_{765}$ : 244—246° (U.);  $Kp_{760}$ : 243—244° (G., H.);  $Kp_{14}$ : 124° (K.);  $Kp_{10}$ : 117—120° (U.).  $D^{20}_D$ : 1,0704;  $D^{20}_D$ : 1,0733 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 218);  $D^{20}_D$ : 1,0726 (U.).  $n^{20}_D$ : 1,5406;  $n^{20}_D$ : 1,5460;  $n^{20}_D$ : 1,5725 (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol  $[\beta$ -Oxy-propyl]-benzylamin (U.). Liefert beim Kochen mit der äquimolekularen Menge wäbr. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des Benzoesäure- $[\beta$ -amino-isopropyl]-esters; beim Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure entsteht N- $[\beta$ -Brom-propyl]-benzamid (G., H.). — Hydrochlorid. F: 114° (K.). —  $2C_{10}H_{11}ON + H_2Cr_2O_7$ . Krystallinisch (G., H.). —  $2C_{10}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle (G., H.; K.; U.). — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . F: 167° (G., H.).

**5-Methyl-2-[2-nitro-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ . B. Beim Aufkochen von N- $[\beta$ -Brom-propyl]-2-nitro-benzamid mit alkoh. Kalilauge (UEDINCK, B. 32, 977). — Stark lichtbrechendes Öl von aromatischem Geruch.  $Kp_3$ : 173—176°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Beim Einengen einer wäbr. Lösung des salzsauren Salzes entsteht das Hydrochlorid des 2-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -amino-isopropyl]-esters. —  $C_{10}H_{10}O_3N_2 + HCl$ . Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 119—120°. —  $2C_{10}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{10}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°.

**5-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von N- $[\beta$ -Brom-propyl]-3-nitro-benzamid mit alkoh. Kalilauge (ELFELD, B. 24, 3220). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 85—86°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. —  $2C_{10}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Tafeln. F: 195—196° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{10}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 152—153°.

**5-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ . B. Beim Aufkochen von N- $[\beta$ -Brom-propyl]-4-nitro-benzamid mit alkoh. Kalilauge (UEDINCK, B. 32, 978). — Tafeln (aus 70%igem Alkohol). F: 134—135°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Einengen einer wäbr. Lösung des salzsauren Salzes entsteht das Hydrochlorid des 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -amino-isopropyl]-esters. —  $2C_{10}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe Nadeln. F: 192° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{10}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Nadeln. F: 185—186°.

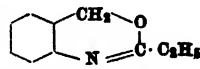
**5-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{10}H_{11}NS = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von N- $[\beta$ -Brom-propyl]-benzamid mit Phosphorpentasulfid auf 150° (SALOMON, B. 26, 1328). Entsteht in geringer Menge beim Kochen von Thiobenzamid mit Propylenbromid (GABRIEL, HEYMANN, B. 24, 785); in besserer Ausbeute beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem  $\beta$ -Brom-propylamin mit Thiobenzamid auf 155° (G., v. HIRSCH, B. 29, 2610). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 2-Amino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 146) in Benzol (G., LEUFOLD, B. 31, 2835). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160° Benzoesäure und  $\beta$ -Methyl-aurin (Bd. IV, S. 531) (G., HEY.). —  $2C_{10}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$  (G., HEY.). F: 179° (S.). — Pikrat  $C_{10}H_{11}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 156—157° (S.), 160—161° (G., L.). Schwer löslich (G., HEY.).

**5-Methyl-2-[4-brom-phenyl]- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{10}H_{10}NBrS = \begin{matrix} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot Br \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 4-Brom-thiobenzamid mit  $\beta$ -Brom-propylamin auf 130—140°



(SAULMANN, *B.* **33**, 2637). — Öl. —  $2C_{10}H_{10}NBrS + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunlichgelb. — Pikrat  $C_{10}H_{10}NBrS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelb. F: 182°.

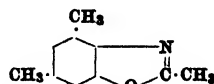
6. **2-Äthyl-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{10}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem 2-Amino-benzylbromid mit Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbad (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3522). — Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 138—139°.



**2-Äthyl-4.5-benzo-1.3-thiazin**  $C_{10}H_{11}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot S \\ \diagdown \quad \diagup \\ N = C \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Man erwärmt 2-Amino-benzylalkohol mit Propionsäureanhydrid, erhitzt das Reaktionsprodukt mit Phosphorpentasulfid und destilliert die mit Alkalilauge versetzte, zähe Masse im Dampfstrom (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1144). — Öl.  $Kp_{750}$ : 270—272°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht an der Luft langsam in der Kälte, rascher bei 100° in 2.2'-Bis-propionylamino-dibenzyldisulfid über. —  $C_{10}H_{11}NS + HBr$ . Tafeln oder Nadeln. F: 180—181°. —  $2C_{10}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen. — Pikrat  $C_{10}H_{11}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 135—136°.

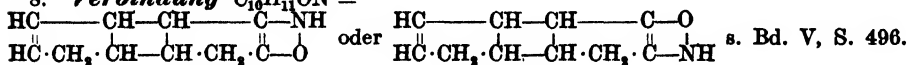
7. **2.4.6-Trimethyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel.

**2.4.6-Trimethyl-benzthiazol**  $C_{10}H_{11}NS =$



$(CH_3)_3C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf Thioessigsäure-asymm.-m-xylylidid (Bd. XII, S. 1118) (GUDEMAN, *B.* **21**, 2551; JACOBSON, NEY, *B.* **22**, 908). — Öl.  $Kp$ : 274° (korr.) (J., N.). —  $C_{10}H_{11}NS + HCl$  (G.). —  $2C_{10}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$  (G.).

8. **Verbindung**  $C_{10}H_{11}ON =$



## 5. Stammkerne $C_{11}H_{13}ON$ .

1. **2-Benzyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{11}H_{13}ON = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-O-C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen von Phenylessigsäure-[ $\gamma$ -brom-propylamid] mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3224). — Öl. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. —  $2C_{11}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbenes Krystallpulver. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle. F: 139—140°.

**2-Benzyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-thiazin**  $C_{11}H_{13}NS = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-S-C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen von Phenylthioacetamid mit  $\gamma$ -Chlor-propylbromid (PINKUS, *B.* **26**, 1082). — Nach Schierling riechendes Öl.  $D_{20}^{25}$ : 1,113. — Verändert sich beim Aufbewahren.

2. **2-o-Tolyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{11}H_{13}ON = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-O-C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ .

**2-o-Tolyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-thiazin**  $C_{11}H_{13}NS = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-S-C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen von Thio-o-toluylsäure-amid mit  $\gamma$ -Chlor-propylbromid (PINKUS, *B.* **26**, 1081). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar.

3. **2-p-Tolyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{11}H_{13}ON = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-O-C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ .

**2-p-Tolyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-thiazin**  $C_{11}H_{13}NS = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-S-C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PINKUS, *B.* **26**, 1077, 1081). — F: 52—53°.

4. **6-Methyl-2-phenyl- $\Delta^1$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{11}H_{13}ON = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-O-C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ .

*B.* Man läßt auf  $\gamma$ -Chlor-butylamin Benzoylchlorid und Natronlauge einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (LUCHMANN, *B.* **29**, 1428). — Öl. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 146—148°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

5. *2-o-Tolubenzyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin, 2-o-Xylyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin*  $C_{11}H_{13}ON =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$

*2-o-Tolubenzyl-Δ<sup>2</sup>-thiazolin, 2-o-Xylyl-Δ<sup>2</sup>-thiazolin*  $C_{11}H_{13}NS =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.* Aus o-Tolythioacetamid beim Kochen mit Äthylbromid oder beim Erhitzen mit bromwasserstoffsäurem β-Brom-Äthylamin auf 150–160° (GOLD-  
 BERG, *B.* 33, 2823, 2824). — Öl. —  $2C_{11}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. F: 191°. —  
 Pikrat  $C_{11}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . F: 154–155°. Schwer löslich.

6. *5-Methyl-2-benzyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin*  $C_{11}H_{13}ON =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 *B.*  
 Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenyllessigsäure-β-brom-propylamid] mit  
 wäBriger oder alkoholischer Kalilauge (ELFELDT, *B.* 24, 3224). — Öl. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON$   
 $+ C_6H_5O_7N_3$ .

7. *5-Methyl-2-o-tolyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin*  $C_{11}H_{13}ON =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.*  
 Beim Kochen von o-Tolylsäure-β-brom-propylamid] mit der äquimolekularen Menge  
 alkoh. Kalilauge (SALOMON, *B.* 26, 1323). — Öl.  $Kp_{753}$ : 257–258°. —  $2C_{11}H_{13}ON + 2HCl +$   
 $PtCl_4$ . Blättchen. F: 180–181°. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F:  
 128–129°.

*5-Methyl-2-o-tolyl-Δ<sup>2</sup>-thiazolin*  $C_{11}H_{13}NS =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.* Beim  
 Erhitzen von o-Tolylsäure-β-brom-propylamid] mit Phosphorpentasulfid auf 150° (SALOMON,  
*B.* 26, 1328). — Chinolinartig riechendes Öl.  $Kp_{753}$ : 284–295°. Leicht löslich in Alkohol  
 und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Pikrat  $C_{11}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 135°  
 bis 136°.

8. *5-Methyl-2-p-tolyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin*  $C_{11}H_{13}ON =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.*  
 Analog 5-Methyl-2-o-tolyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin (SALOMON, *B.* 26, 1326). — Öl.  $Kp_{754}$ : 264–265°. —  
 $C_{11}H_{13}ON + HBr(?)$ . F: 157–158°. —  $2C_{11}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen.  
 F: 183–184° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 182–183°.

*5-Methyl-2-p-tolyl-Δ<sup>2</sup>-thiazolin*  $C_{11}H_{13}NS =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.* Analog  
 5-Methyl-2-o-tolyl-Δ<sup>2</sup>-thiazolin (SALOMON, *B.* 26, 1329). — Öl.  $Kp_{757}$ : 294–295°. —  
 $2C_{11}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . F: 175–176° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe  
 Nadeln. F: 140–141°.

9. *5-Äthyl-2-phenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin*  $C_{11}H_{13}ON =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 *B.* Man läßt  
 Benzoylchlorid auf β-Brom-butylamin in alk. Lösung einwirken, versetzt das entstandene  
 rohe N-(β-Brom-butyl)-benzamid mit Kalilauge und destilliert mit Wasserdampf (BOOK-  
 MAN, *B.* 28, 3115). — Öl. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 168°.

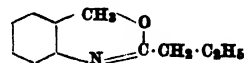
10. *4,5-Dimethyl-2-phenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin*  $C_{11}H_{13}ON =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 *B.*  
 Man läßt Benzoylchlorid auf γ-Brom-β-amino-butan in alk. Lösung einwirken, versetzt das  
 Reaktionsprodukt mit Kalilauge und destilliert mit Wasserdampf (STRAUSS, *B.* 33, 2829).  
 — Öl. —  $2C_{11}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Blättchen. F: 193,5°. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ .  
 Nadeln. F: 133°.

*4,5-Dimethyl-2-phenyl-Δ<sup>2</sup>-thiazolin*  $C_{11}H_{13}NS =$   

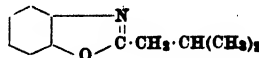
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 *B.* Beim  
 Erhitzen von bromwasserstoffsäurem γ-Brom-β-amino-butan mit Thiobenzamid auf 175°  
 (STRAUSS, *B.* 33, 2829). — Hellgelbes Öl. —  $2C_{11}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Blaßrote Nadeln  
 (aus Wasser). F: 179–180° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Blättchen.  
 F: 164–165°.

11. *2-Propyl-4,5-benzo-1,3-oxazin*  $C_{11}H_{13}ON$ , s. neben-  
 stehende Formel.



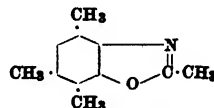
**2-Propyl-4,5-benzo-1,3-thiazin**  $C_{11}H_{13}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Man läßt Buttersäureanhydrid auf 2-Amino-benzylalkohol einwirken, erhitzt das Reaktionsprodukt mit Phosphorpentasulfid, übersättigt mit Kalilauge und destilliert mit Wasserdampf (KIPPENBERG, B. 30, 1147). — Öl.  $Kp_{27}$ : 282—284°. — Pikrat  $C_{11}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°.

**12. 2-Isobutyl-benzoxazol**  $C_{11}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Isobutyl-benzthiazol**  $C_{11}H_{13}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S = C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-thiophenol mit Isovalerylchlorid unter Druck (A. W. HOFMANN, B. 13, 22). — Schwer löslich in Säuren. —  $2C_{11}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln.

**13. 2,4,6,7-Tetramethyl-benzoxazol**  $C_{11}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel.



**2,4,6,7-Tetramethyl-benzthiazol**  $C_{11}H_{15}NS = (CH_3)_3C_6H < \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ . B. Beim Stehenlassen von Thioacetpseudocumidid (Bd. XII, S. 1153) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (JACOBSON, NEY, B. 22, 908). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60—62°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Riecht unangenehm.

## 6. Stammkerne $C_{12}H_{15}ON$ .

**1. 5-Methyl-2-o-tolubenzyl- $\Delta^3$ -oxazolin, 5-Methyl-2-o-xylyl- $\Delta^3$ -oxazolin**  
 $C_{13}H_{15}ON = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$

**5-Methyl-2-o-tolubenzyl- $\Delta^3$ -thiazolin, 5-Methyl-2-o-xylyl- $\Delta^3$ -thiazolin**  
 $C_{12}H_{13}NS = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von o-Tolythioacetamid mit bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-propylamin (GOLDBERG, B. 33, 2824). — Gelbes Öl. Riecht stark nach Coniin. —  $2C_{12}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol). F: 156—157°. — Pikrat  $C_{12}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . F: 126°. Schwer löslich in Alkohol.

**2. 4-Methyl-5-äthyl-2-phenyl- $\Delta^3$ -oxazolin**  $C_{13}H_{15}ON = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC-N \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Behandeln von  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -amino-pentan-hydrobromid mit Benzoylchlorid und Kalilauge und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf (JÄNECKE, B. 32, 1103). — Nach Mohrrüben riechendes Öl.  $Kp_{25-27}$ : 160—162° (Zers.). — Pikrat  $C_{13}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 138°.

**3. O-N-Äthylen-[3-amino-1,2,3,4-tetrahydro-naphthol-(2)], 5,6,1',2',3',4'-Hexahydro-[naphtho-2',3':2,3-(1,4-oxazin)]<sup>1)</sup>, „Naphthalanmorpholin“**

$C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Tetrahydronaphthylendioxyd (Bd. XVII, S. 64) mit  $\beta$ -Amino-äthylalkohol im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad und Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts mit 60%iger Schwefelsäure auf 150—160° (KNORR, A. 307, 173; D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; *Frdl.* 5, 811). — Prismen. F: 62—63°.  $Kp_{754}$ : 312°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Fällungen mit Metallsalzen: K. — Wirkt einschläfernd. — Hydrochlorid. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 275°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_{13}H_{15}ON + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Prismen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 225° unter Gasentwicklung. —  $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Blättchen oder Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 225° unter Gasentwicklung. — Pikrat  $C_{13}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Wasser). F: ca. 250° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

„N-Methyl-naphthalanmorpholin“  $C_{13}H_{17}ON = C_{13}H_{14}ON \cdot CH_3$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung aus Tetrahydronaphthylendioxyd und  $\beta$ -Methylamino-äthylalkohol (KNORR, A. 307, 181; D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; *Frdl.* 5, 811). — Krystalle. F: 57—58°.  $Kp_{753}$ : 317° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther,

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Aceton und Benzol, schwer in Wasser. —  $C_{12}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca.  $235^\circ$ . —  $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Würfelförmige Krystalle. F: ca.  $250^\circ$  (Zers.). — Pikrat  $C_{12}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Wasser). F:  $206-208^\circ$ .

**Hydroxymethylat**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_{12}H_{11}ON(CH_2)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht bei Einw. von überschüssigem Methyljodid auf N-Methyl-naphthalanmorpholin in Methanol (KNORR, A. 307, 183). — Eine Lösung des Hydroxyds erhält man beim Behandeln einer Lösung des Jodids mit Silberoxyd (K., A. 307, 183). — Die wäßr. Lösung des Hydroxyds reagiert stark alkalisch; gibt mit Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid und Phosphormolybdänsäure sehr schwer lösliche Niederschläge (K., A. 307, 183, 184). Beim Eindampfen der konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydroxyds erhält man Naphthalin und  $\beta$ -Dimethylamino-äthylalkohol (K., A. 307, 184). Dieselben Produkte entstehen bei längerem Kochen des Jodids mit starker Natronlauge; als Zwischenprodukt bildet sich [ $\beta$ -Dimethylamino-äthyl]-[1,2-dihydro-naphthyl-(2)]-äther (Bd. VI, S. 589) (K., B. 32, 744, 748; A. 307, 184). — Jodid  $C_{14}H_{13}ON \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser) (K., A. 307, 183). — Pikrat. Spieße (aus Wasser). F:  $206-208^\circ$  (K., A. 307, 184).

**„N-Äthyl-naphthalanmorpholin“**  $C_{14}H_{15}ON = C_{12}H_{11}ON \cdot C_2H_5$ . B. Analog Naphthalanmorpholin aus Tetrahydronaphthylenoxyd und  $\beta$ -Äthylamino-äthylalkohol (KNORR, A. 307, 186; D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; Frdl. 5, 813). — Flüssigkeit.  $Kp_{755}$ :  $322^\circ$  (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). F:  $237^\circ$  bis  $238^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $2C_{14}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). F: ca.  $220^\circ$  (Zers.). — Pikrolonat. Krystalle (aus Alkohol). F: ca.  $235^\circ$  (Zers.).

**Hydroxymethylat**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_{12}H_{11}ON(C_2H_5)(CH_2)_2 \cdot OH$ . — Jodid  $C_{15}H_{13}ON \cdot I$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf N-Äthyl-naphthalanmorpholin in Methanol (KNORR, A. 307, 187). Krystallinisch. Zersetzt sich gegen  $205^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser.

**„N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-naphthalanmorpholin“**  $C_{14}H_{15}O_2N = C_{12}H_{11}ON \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Analog Naphthalanmorpholin aus Tetrahydronaphthylenoxyd und Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KNORR, A. 307, 178; D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; Frdl. 5, 813). Beim Erhitzen von Naphthalanmorpholin mit überschüssigem Äthylenoxyd auf  $100^\circ$  (K., A. 307, 177). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser), Krystalle (aus Aceton). F:  $105-108^\circ$ .  $Kp_{160}$ : ca.  $300^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin. Löslich in ca. 4 Tln. Aceton bei Zimmertemperatur und in 60 Tln. siedendem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Chloraurat. Spieße (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca.  $213^\circ$ . —  $2C_{14}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Zersetzt sich gegen  $235^\circ$ . — Pikrolonat  $C_{14}H_{15}O_2N + C_{10}H_8O_4N_4$ . Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca.  $245^\circ$ .

**„N-Benzoyl-naphthalanmorpholin“**  $C_{18}H_{17}O_2N = C_{12}H_{11}ON \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Naphthalanmorpholin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (KNORR, A. 307, 177). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $194^\circ$ .

**„N-Nitroso-naphthalanmorpholin“**  $C_{12}H_{11}O_2N_2 = C_{12}H_{11}ON \cdot NO$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Naphthalanmorpholin in Schwefelsäure mit Natriumnitrit-Lösung (KNORR, A. 307, 176; D. R. P. 105498; C. 1900 I, 737; Frdl. 5, 813). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $161^\circ$ . — Gibt mit rauchender Salzsäure in der Kälte ein krystallinisches Hydrochlorid, in der Wärme findet Rückbildung von Naphthalanmorpholin statt.

#### 7. 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl- $\Delta^1$ -dihydro-1,3-oxazin $C_{13}H_{17}ON =$

$H_3C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N$   
 $CH_3 \cdot HC - O - \overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{|}{\text{C}}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Man behandelt bromwasserstoffsäures  $\delta$ -Brom- $\beta$ -amino- $\beta$ -methyl-pentan mit Benzoylchlorid und Kalilauge und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (KAHAN, B. 30, 1319). — Blätter. F:  $32^\circ$ . Riecht charakteristisch. —  $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Rötliche Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_{13}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Säulen (aus Alkohol). F:  $162,5-164^\circ$ .

#### 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl- $\Delta^1$ -dihydro-1,3-thiasin $C_{13}H_{17}NS =$

$H_3C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N$   
 $CH_3 \cdot HC - S - \overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{|}{\text{C}}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem  $\delta$ -Brom- $\beta$ -amino- $\beta$ -methyl-pentan mit Thiobenzamid auf  $118-127^\circ$  (KAHAN, B. 30, 1320). — Tafeln. F:  $34^\circ$ . —  $2C_{13}H_{17}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Hellrot. Zersetzt sich bei  $223^\circ$ . — Pikrat  $C_{13}H_{17}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe, rhomboederähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $152^\circ$ .

G. Stammkerne  $C_nH_{2n-11}ON$ .I. Stammkerne  $C_9H_7ON$ .1. 3-Phenyl-isoxazol  $C_9H_7ON = \begin{array}{c} HC-C_6H_5 \\ || \\ HC \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Neben wenig 5-Phenyl-

isoxazol beim Erwärmen von „Oxymethylenacetophenon-sesquioxim“ (Bd. VII, S. 679) mit konz. Salzsäure (CLAISEN, B. 42, 65 Anm. 1; CL., Priv.-Mitt.). — Aromatisch riechende Flüssigkeit, die in Eiswasser erstarrt (CL., Priv.-Mitt.).  $Kp_{757}$ : 252–253° (korr.; geringe Zersetzung) (CL., Priv.-Mitt.). — Bleibt beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit unverändert, zerfällt aber beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge bald in Kaliumacetat und Benzonitril (bezw. Benzamid) (CL., B. 36, 3673). — Gibt mit alkoh. Quecksilberchlorid-Lösung keine Fällung (CL., Priv.-Mitt.).

4-Nitro-3-phenyl-isoxazol  $C_9H_6O_2N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C-C_6H_5 \\ || \\ HC \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Neben anderen Ver-

bindungen bei der Einw. nitroser Gase auf Zimtaldehyd in Eisessig unter Kühlung (WIELAND, A. 328, 160, 195, 243, 245). — Blaßgelbe Prismen (aus Methanol). F: 116°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht in der Wärme. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Wärme Benzoesäure. Wird durch Säuren nicht verändert. Löst sich in mäßig konzentrierter wäßriger Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert gefällt; bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen der alk. Lösung tritt Zersetzung unter Bildung von Benzonitril ein. Löst sich farblos in alkoh. Kalilauge und wird bei sofortigem Ansäuern größtenteils wieder ausgefällt, dagegen beim Stehenlassen der Lösung oder beim Erwärmen in Benzonitril, Nitromethan und Kohlendioxyd zerlegt. Beim Behandeln der methyllkoholischen Lösung mit alkoh. Kalilauge bilden sich Benzonitril, Nitroessigsäure-methylester, eine Verbindung  $C_{11}H_7O_2N_3$  (s. u.) und andere Produkte.

Verbindung  $C_{11}H_7O_2N_3 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C : CH \cdot CH(NO_2) \cdot C \cdot C_6H_5 \\ || \quad \quad \quad | \\ OC \quad \quad \quad O \quad \quad \quad N \end{array}$  (?). B. Neben anderen

Produkten beim Behandeln einer methyllkoholischen Lösung von 4-Nitro-3-phenyl-isoxazol mit alkoh. Kalilauge (WIELAND, A. 328, 204, 206, 250). — Gelbe Tafeln (aus Äther). Löslich in Wasser. — Wird durch Mineralsäure in der Wärme unter Entwicklung von Stickoxyden verharzt. —  $KCl_{11}H_7O_2N_3$  (über Schwefelsäure getrocknet). Orangerote Nadeln (aus Wasser). Explosiv. Beständig gegen Alkalilauge. — Silbersalz. Gelb, krystallinisch.

2. 5-Phenyl-isoxazol  $C_9H_7ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Phenyl-

propionaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (MOUREU, DELANGE, Bl. [3] 31, 1336; C. r. 138, 1341). Aus dem Oxim des Phenylpropionaldehyds beim Zusatz einer Spur Alkalilauge zur wäßr. Suspension (CLAISEN, B. 36, 3671). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Benzoylacetaldoxim (CL., STOCK, B. 24, 131, 134). In geringer Menge neben 3-Phenyl-isoxazol beim Erwärmen von „Oxymethylenacetophenon-sesquioxim“ (Bd. VII, S. 679) mit konz. Salzsäure (CL., B. 42, 65 Anm. 1; CL., Priv.-Mitt.). — Nadeln. F: 18–22° (M., D.), 22–23° (CL., Str.).  $Kp_{17}$ : 131° (M., D.);  $Kp_{757}$ : 256° (korr.) (CL., Priv.-Mitt.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (CL., Str.). Unlöslich in kalter verdünnter Alkalilauge (CL., Str.). — Geht beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge allmählich, bei Einw. von kalter Natriumäthylat-Lösung sofort in  $\omega$ -Cyan-acetophenon über (CL., Str.). Wird durch Salzsäure nicht verändert (M., D.). — Gibt mit alkoh. Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag (CL., Priv.-Mitt.).

3. 2-Phenyl-oxazol  $C_9H_7ON = \begin{array}{c} HC-N \\ || \\ HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ .2-Phenyl-thiazol  $C_9H_7NS = \begin{array}{c} HC-N \\ || \\ HC \cdot S \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Thiobenzamid

mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther in alkoh. Natriumacetat-Lösung im Rohr im Wasserbad (HUBACHER, A. 259, 234). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht in einer Kältemischung.  $Kp_{757}$ : 267° bis 269° (korr.). Löst sich leicht in Säuren und wird durch viel Wasser wieder ausgefällt. —  $C_9H_7NS + HCl + 2H_2O$ . Tafeln. F: 61–62°. —  $2C_9H_7NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelb, krystallinisch. F: 173–175° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 124–125°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

4. **4-Phenyl-oxazol**  $C_6H_7ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot O \cdot CH \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH,

*B.* 21, 945. — *B.* Beim Verschmelzen von  $\omega$ -Brom-acetophenon mit Formamid (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2578, 2580; LEWY, *B.* 20, 2578). — F: +6° (L.). Kp: 220—222° (unkorr.) (L.). Mit Wasserdampf flüchtig (L.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser (B.). — Salze: L. —  $C_6H_7ON + HCl$ . Blättchen. F: ca. 80°. —  $2C_6H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln.

**4-Phenyl-thiazol**  $C_6H_7NS = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot CH \end{array}$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrosimino-

4-phenyl-thiazolin (Syst. No. 4279) mit siedendem Alkohol (POPP, *A.* 250, 279; vgl. WOHMANN, *A.* 259, 277; SCHATZMANN, *A.* 261, 14). In geringer Menge bei der Zinkstaub-Destillation von 4-Phenyl-thiazolon-(2) (Syst. No. 4279) (ARAPIDES, *A.* 249, 25). — Krystalle (aus Wasser). F: 52° (P.). Kp: 273° (korr.) (P.). Mit Wasserdampf flüchtig (P.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (P.). — Besitzt einen an Diphenylamin erinnernden Geruch (A.; P.). — Salze: P. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 80°. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolysiert. — Chloraurat. Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 152—153°. —  $2C_6H_7NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Bräunlichgelbe Nadeln. F: 196°. — Pikrat. F: 164—165°.

## 2. Stammkerne $C_{10}H_9ON$ .

1. **2-Phenyl-1.3-oxazin**  $C_{10}H_9ON = \begin{array}{c} HC \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ HC - O - C \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen.

*B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -Benzamino-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. IX, S. 211) mit wäbr. Oxalsäure-Lösung (WOHL, *B.* 34, 1924). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

2. **3-Methyl-5-phenyl-isoxazol**  $C_{10}H_9ON = \begin{array}{c} HC - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Bei der Einw.

von Natronlauge auf [ $\alpha$ -Chlor-benzal]-acetonoxim (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 1532). Beim Erhitzen von Acetylphenylacetylen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in verd. Alkohol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 344). Beim Erhitzen von Benzoylacetone mit übersättigtem salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (CERESOLE, *B.* 17, 812) oder beim Erwärmen von Natrium-benzoylacetone mit 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin in wäbr. Lösung (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1150; vgl. CL., STOCK, *B.* 24, 136; CL., *B.* 40, 3910). — Blättchen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 67—68° (CL., L.), 68° (M., B.). Kp<sub>15</sub>: 151—152° (M., B.); Kp: 262—264° (CL., L.). Mit Wasserdampf flüchtig (CE.; G., *B.* 28, 1532; M., B.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser (CE.). Löst sich in konz. Säuren und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt (G., *B.* 28, 1532; M., B.). — Ist gegen Alkalilauge sowie gegen Alkaliäthylat-Lösung beständig (CL., L.; CL., St.; CL., *B.* 36, 3672; vgl. CE.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 240° 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 186) (G., *B.* 28, 2952). — Gibt mit alkoh. Cadmiumchlorid-Lösung eine weiße, krystallinische Fällung (CL., Priv.-Mitt.).

3. **5-Methyl-3-phenyl-isoxazol**  $C_{10}H_9ON = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Beim Er-

hitzen von  $\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -benzoyl- $\alpha$ -propylen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäbrig-methyl-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (CLAISEN, *B.* 40, 3910; CL., Priv.-Mitt.). — Nadeln. F: 42—43° (CL., *B.* 40, 3910). Kp: 277—278° (CL., Priv.-Mitt.). — Gibt mit alkoh. Cadmiumchlorid-Lösung keine Fällung (CL., Priv.-Mitt.).

**4-Nitro-5-methyl-3-phenyl-isoxazol**  $C_{10}H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Aus

$\omega$ -Nitro- $\omega$ -acetyl-acetophenon-oxim beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 120° (WIELAND, *A.* 329, 248, 260). — Krystalle (aus Methanol). F: 48°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Wasser. Löst sich leicht in Alkalilauge mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt.

4. **2-Methyl-4-phenyl-oxazol**  $C_{10}H_9ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* 21, 945. — *B.* Beim Erhitzen von  $\omega$ -Brom-acetophenon mit Acetamid

auf 120—130° (BLÜMLEIN, B. 17, 2578; LEWY, B. 20, 2576). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 45° (B.; L., B. 20, 2577). Kp: 241—242° (unkorr.) (B.; L., B. 20, 2577). Mit Wasserdampf flüchtig (B.; L., B. 20, 2576). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (B.; L., B. 20, 2577) außer in Wasser (B.). — Liefert beim Behandeln mit schwach angesäuerter Kaliumpermanganat-Lösung Benzoesäure (L., B. 21, 924). Bei der Einw. von Natrium in siedendem Alkohol bildet sich 2-Methyl-4-phenyl-oxazolidin (S. 37) (L., B. 21, 928). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 210° eine Verbindung  $C_{10}H_{19}$  [Öl; erstarrt noch nicht bei -15°; Kp: 270—280°; vielleicht identisch mit  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-butan(?), Bd. V, S. 616] (L., B. 21, 928). —  $C_{10}H_9ON + HCl$ . Nadeln (L., B. 20, 2577). Leicht löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (B.). Wird durch Wasser hydrolysiert (B.; L., B. 20, 2577). —  $2C_{10}H_9ON + H_2SO_4$  (bei 100°). Blättchen. Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert (L., B. 20, 2577). —  $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$  (bei 100°). Orangefarbene Nadeln. F: 130—140° (Zers.) (L., B. 20, 2577). — Pikrat  $C_{10}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134° (L., B. 20, 2578). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in viel kaltem Wasser.

**2-Methyl-4-[4-nitro-phenyl]-oxazol**  $C_{10}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Bei

der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2-Methyl-4-phenyl-oxazol (LEWY, B. 21, 925). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. Löst sich in konz. Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt. — Gibt beim Behandeln mit schwach angesäuerter Kaliumpermanganat-Lösung 4-Nitro-benzoesäure.

**2-Methyl-4-phenyl-thiazol**  $C_{10}H_9NS = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von

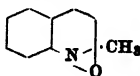
Thioacetamid mit  $\omega$ -Brom-acetophenon (HANTZSCH, B. 21, 943; A. 250, 269). — Krystalle. F: 68,5°; Kp: 284° (korr.) (H., A. 250, 269). — Bleibt beim Behandeln mit Natrium in absol. Alkohol unverändert (SCHATZMANN, A. 261, 7). Wird auch von konz. Ammoniak bei 280° nicht angegriffen (SCH.). — Chloroplatinat. F: 194° (SCH.).

5. **4-Methyl-2-phenyl-oxazol**  $C_{10}H_9ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, B. 21, 944. — B. Beim Erhitzen von Chloraceton mit Benzamid (LEWY, B. 21, 2193). — Öl. Erstarrt noch nicht bei -16° (L.). Kp: 238—241° (L.). Mit Wasserdampf flüchtig (L.). Löst sich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt (L.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem konzentriertem alkoholischen Ammoniak im Rohr auf 220—230° 4-Methyl-2-phenyl-imidazol (Bd. XXIII, S. 190) (L.). —  $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Hellgelbe Nadeln (aus angesäuertem Wasser). F: 170° (L.).

**4-Methyl-2-phenyl-thiazol**  $C_{10}H_9NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus Thiobenzamid und Chloraceton in Alkohol (HUBACHER, A. 259, 236). Beim Erhitzen von 4-Methyl-2-phenyl-thiazol-carbonsäure-(5) über den Schmelzpunkt (H.). — Öl von fruchtartigem Geruch. Kp<sub>734</sub>: 278,8—279,3° (korr.).

**4-Methyl-2-phenyl-selenazol**  $C_{10}H_9NSe = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot Se \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus Selenobenzamid und Chloraceton in wenig Alkohol (G. HOFMANN, A. 250, 316). — Blaßgelbes Öl von fruchtartigem Geruch. Kp<sub>733</sub>: 282—283°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in anderen Lösungsmitteln. —  $2C_{10}H_9NSe + 2HCl + PtCl_4$ . Blaßgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung.

6. **Chinaldin-1,2-oxyd**  $C_{10}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu Chinaldin-N-oxyd (Bd. XX, S. 390).



### 3. Stammkerne $C_{11}H_{11}ON$ .

1. **3-Äthyl-5-phenyl-isoxazol**  $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Propionylphenylacetylen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in verd. Alkohol (MOTREU, BRACHIN, C. r. 137, 796; Bl. [3] 31, 345). Aus  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -propionylstyrol beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumcarbonat in verd. Alkohol (M., B., C. r. 139, 295; Bl. [3] 33, 145). — Öl. Erstarrt

in einem Kältegemisch und schmilzt zwischen  $-6^{\circ}$  und  $-2^{\circ}$  (M., B., *Bl.* [3] 31, 345).  $Kp_{15}$ : 157—158°;  $D_4^{20}$ : 1,0766 (M., B., *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 345). Löst sich in konz. Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt (M., B., *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 345; 33, 145).

2. **2-Styryl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Zimtsäure- $[\beta$ -brom-äthylamid] mit alkoh. Kalilauge (ELFELDT, *B.* 24, 3225). — Ligroinhaltige Krystalle (aus Ligroin), die an der Luft ligroinfrei werden. Krystallisiert aus Ligroin bei schnellem Abkühlen der Lösung bisweilen ligroinfrei. Schmilzt ligroinhaltig bei 55—56°, ligroinfrei bei 52—53°. —  $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbes Krystallpulver. F: 193° bis 194° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 188—189°.

3. **2-Äthyl-4-phenyl-oxazol**  $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C-N \\ | \\ HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$ .  
**2-Äthyl-4-phenyl-thiasol**  $C_{11}H_{11}NS = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Bei schwachem Erwärmen von Thiopropionsäureamid mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in wenig Alkohol (HUBACHER, *A.* 259, 231). — Öl.  $Kp_{20}$ : 296,2° (korr.). Unlöslich in Wasser; mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Löslich in Säuren. — Hydrobromid. Nadeln. F: 68—70°. Verliert beim Trocknen Bromwasserstoff. Wird durch Wasser hydrolysiert. —  $2C_{11}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelb, kristallinisch. F: 128—129°.

#### 4. Stammkerne $C_{12}H_{13}ON$ .

1. **2-Styryl- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-oxazin**  $C_{12}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Zimtsäure- $[\gamma$ -brom-propylamid] mit alkoh. Kalilauge (ELFELDT, *B.* 24, 3227). — Ligroinhaltige Nadeln (aus Ligroin), die im Exsiccator ligroinfrei werden. F (ligroinfrei): 55—56°. —  $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 192—193°. — Pikrat  $C_{12}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . F: 196°. Schwer löslich.

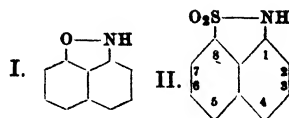
2. **3-Propyl-5-phenyl-isoxazol**  $C_{12}H_{13}ON = \begin{array}{c} HC-C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Butyrylphenylacetylen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in verd. Alkohol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 346). Aus  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -butyrylstyrol oder aus  $\alpha$ -Phenoxy- $\beta$ -butyrylstyrol beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumcarbonat in verd. Alkohol (M., B., *C. r.* 139, 295, 296; *Bl.* [3] 33, 144, 146). — Öl. Erstarrt in einem Kältegemisch zu Krystallen, die zwischen  $-3^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$  schmelzen (M., B., *Bl.* [3] 33, 144).  $Kp_{15}$ : 159—162°;  $Kp_{20}$ : 171—172° (M., B., *Bl.* [3] 33, 144, 146).  $D_4^{20}$ : 1,0536 (M., B., *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 347). Löst sich in konz. Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt (M., B., *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 347; 33, 144).

3. **5-Methyl-2-styryl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{12}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus Zimtsäure- $[\beta$ -brom-propylamid] beim Erhitzen mit Wasser oder alkoh. Kalilauge (ELFELDT, *B.* 24, 3226). — Ligroinhaltige Krystalle (aus Ligroin), die an der Luft oder schneller über konz. Schwefelsäure ligroinfrei werden. Schmilzt ligroinfrei bei ca. 80—81°. Mit Wasserdampf flüchtig. —  $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . F: 197—198° (Zers.). — Pikrat  $C_{12}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 182—183°.

### H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON$ .

#### 1. Stammkern $C_{10}H_7ON$ , Formel I.

**Sultam der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8), Naphthsultam**  $C_{10}H_7O_2NS$ , Formel II. B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Phosphoroxychlorid auf 130° (DANNERTH, *Am. Soc.* 29, 1320). — Nadeln (aus Wasser). F: 177—178°. Löslich in heißem Wasser, Äther, warmem Benzol, Chloroform, Eisessig und





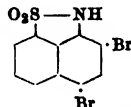
Alkohol; viele dieser Lösungen besitzen grüne Fluoreszenz; löslich in Alkalilaugen unter Salzbildung. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) 2,4-Dinitro-naphthsultam, beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salpetersäure 5,7-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (D.). Gibt bei der Kalischmelze 8-Amino-naphthol-(1) bezw. 1,8-Dioxy-naphthalin(D.). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man N-Acetyl-naphthsultam (s. u.) (ZINCKE, JÜLICHER, A. 411 [1916], 196; vgl. D.). Kuppelt in alkal. Lösung leicht mit Diazoverbindungen (D.). — Gibt mit alkal. Erden schwer lösliche Niederschläge, die durch verd. Salzsäure zerlegt werden; gibt mit Kaliumdichromat in essigsaurer und mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung blaue Niederschläge; liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure und Amylnitrit eine rote, krystallinische Verbindung (D.). —  $NaC_{10}H_7O_2NS$ . Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol) (D.).

**N-Methyl-naphthsultam**  $C_{11}H_9O_2NS = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot CH_3 \\ \diagdown SO_2 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von Naphthsultam mit Methyljodid und Natrium im Rohr auf  $100^\circ$  (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1321). — Blättchen (aus Methanol). F:  $125^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol; die Lösung fluoresciert grün.

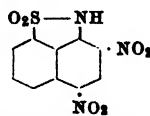
**N-Äthyl-naphthsultam**  $C_{12}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot C_2H_5 \\ \diagdown SO_2 \end{smallmatrix}$ . B. Analog N-Methyl-naphthsultam (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1321). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $85^\circ$ . Die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

**N-Acetyl-naphthsultam**  $C_{12}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown SO_2 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, JÜLICHER, A. 411 [1916], 196. — B. Beim Kochen von Naphthsultam mit Essigsäureanhydrid (Z., J.; vgl. DANNER, *Am. Soc.* 29, 1324). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $188^\circ$  (D.). Löslich in Chloroform, Essigsäure und Benzol (D.). Löslich in 50%iger Natronlauge unter Bildung eines gelben Natriumsalzes; beim Ansäuern wird Naphthsultam regeneriert (D.). — Nitrierung: D.

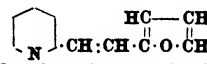
**2,4-Dibrom-naphthsultam**  $C_{10}H_5O_2NBr_2S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, JÜLICHER, A. 411 [1916], 197. — B. Durch Einw. von Brom auf Naphthsultam in essigsaurer Lösung (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1322). — Krystalle (aus Chloroform). F:  $239^\circ$ .



**2,4-Dinitro-naphthsultam**  $C_{10}H_5O_4N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) auf Naphthsultam (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1323). Aus Naphthsultam-disulfonsäure-(2,4) und Salpeterschwefelsäure (D.; BAYER & Co., D. R. P. 210222; C. 1909 II, 83; *Frdr.* 9, 178) oder Salpetersäure (B. & Co.). — Acetonhaltige Krystalle (aus Aceton), blaßgelbes Pulver. F: ca.  $262^\circ$  (Zers.) (B. & Co.),  $259^\circ$  (Zers.) (D.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem; löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen (B. & Co.).



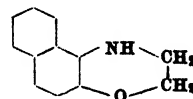
**2.  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -pyridyl]-äthylen, Furfuryliden- $\alpha$ -picolin**  $C_{11}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch längeres Erhitzen gleicher Mengen  $\alpha$ -Picolin und Furfural mit etwas Zinkchlorid auf  $160$ — $170^\circ$  (MERCK, B. 21, 2709). — Nadeln, die an der Luft braun werden. F:  $51$ — $53^\circ$ . Destilliert im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Natrium und Alkohol in  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -piperidyl]-äthan umgewandelt. —  $C_{11}H_9ON + HCl + HgCl_2 + H_2O$ . Gelbe Nadeln. F:  $133^\circ$ . —  $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelber Niederschlag oder mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei  $155^\circ$  unter Zersetzung. — Pikrat  $C_{11}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F:  $185$ — $190^\circ$ .



### 3. Stammkerne $C_{12}H_{11}ON$ .

1. [Naphtho-2'.1':2.3-( $\Delta^1$ -dihydro-1.4-oxazin)]<sup>1)</sup> („ $\beta$ -Naphthomorpholin“)  $C_{12}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel.

4-Methyl-[naphtho-2'.1':2.3-( $\Delta^1$ -dihydro-1.4-oxazin)]



$C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown O - CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Methyl- $\beta$ -naphthomorpholin (Syst. No. 4281) in Schwefelsäure, neben 1-Methyläthylamino-naphthol-(2)

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

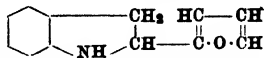
(LEES, SHEDDEN, *Soc.* 83, 760, 762). — Zähes, hellgelbes, blau fluorescierendes Öl.  $Kp_{40}$ : 220—222°. Unlöslich in Alkaliläugen. Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine blaugrüne Färbung. — Salz der Sulfocamphylsäure (Bd. XI, S. 368)  $C_{13}H_{13}ON + C_9H_{14}O_6S + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). F: 196°. —

Hydroxymethylat  $C_{14}H_{17}O_2N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N(CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . — Jodid  $C_{14}H_{16}ON \cdot I$ .

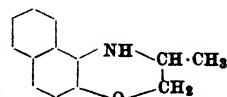
Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 163—164° unter Entwicklung von Methyljodid (LEES, SHEDDEN, *Soc.* 83, 763).

2. 2- $\alpha$ -Furyl-indolin  $C_{13}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel.

2,3,4,5,6-Hexabrom-[2- $\alpha$ -thienyl-indolin]  $C_{13}H_5NBr_6S$ . B. Aus 2- $\alpha$ -Thienyl-indol, gelöst in Chloroform, und Brom (BRUNCK, *A.* 272, 207). — Blättchen (aus Benzol). F: 278°. Sehr schwer löslich.



4. 5-Methyl-[naphtho-2'1':2.3-( $\Delta^2$ -dihydro-1.4-oxazin)]<sup>1)</sup> („Methylnaphthomorpholin“)  $C_{13}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim mehrstündigen Kochen von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyaceton mit Zinn + rauchender Salzsäure in alkoh. Lösung (STOERMER, FRANKE, *B.* 31, 759). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 95,5°. Färbt sich an der Luft allmählich violett bis braun. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. —  $C_{13}H_{13}ON + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Wird durch Wasser hydrolysiert. Die wäßr. Lösung wird von Ferrichlorid tiefblau, dann grün und zuletzt gelb gefärbt. —  $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Braungelbe Krystalle. F: 237°. Sehr zersetzlich.



4-Acetyl-5-methyl-[naphtho-2'1':2.3-( $\Delta^2$ -dihydro-1.4-oxazin)]  $C_{15}H_{15}O_2N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von Methylnaphthomorpholin mit Acetanhydrid (STOERMER, FRANKE, *B.* 31, 760). — Tafeln (aus Alkohol). F: 124°.

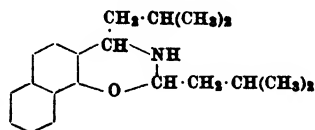
4-Benzoyl-5-methyl-[naphtho-2'1':2.3-( $\Delta^2$ -dihydro-1.4-oxazin)]  $C_{20}H_{17}O_2N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N(CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Aus Methylnaphthomorpholin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (STOERMER, FRANKE, *B.* 31, 760). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183,5°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

5-Methyl-[naphtho-2'1':2.3-( $\Delta^2$ -dihydro-1.4-oxazin)]-carbonsäure-(4)-anilid  $C_{30}H_{19}O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N(CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Bei längerer Einw. von Phenylisocyanat auf Methylnaphthomorpholin (STOERMER, FRANKE, *B.* 31, 760). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 180°.

4-Nitroso-5-methyl-[naphtho-2'1':2.3-( $\Delta^2$ -dihydro-1.4-oxazin)]  $C_{13}H_{13}O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N(NO)} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Durch Zufügen der berechneten Menge Isoamylnitrit zu der mit wenig Salzsäure versetzten alkoh. Lösung von Methylnaphthomorpholin (STOERMER, FRANKE, *B.* 31, 760). — Citronengelbe Krystalle (aus Aceton). Färbt sich bei 150° gelbbraun, sintert bei 160—165° und schmilzt unter Tiefbraunfärbung bei 190—195°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

5, 2,4-Diisobutyl-[naphtho-2'1':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{27}ON$ , s. nebenstehende Formel.

3-p-Tolyl-2,4-diisobutyl-[naphtho-2'1':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]  $C_{37}H_{53}ON =$

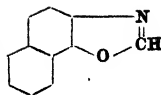


$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH[CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3)_2] \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3)_2 \end{matrix}$ . B. Bei kurzem Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol, p-Toluidin und Isovaleraldehyd (BETTI, *G.* 31 II, 213). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Gibt mit Ferrichlorid-Lösung in der Kälte keine Farbreaktion; beim Kochen entsteht eine intensive Carminrotfärbung, die beim Abkühlen nicht verschwindet.

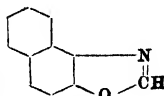
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

J. Stammkerne  $C_nH_{2n-15}ON$ .1. Stammkerne  $C_{11}H_7ON$ .

1. *O,N-Methenyl-[2-amino-naphthol-(1)], [Naphtho-2':1':4.5-oxazol]*<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphthoxazol  $C_{11}H_7ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-naphthol-(1)-hydrochlorid mit reiner Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] 73, 440). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, bei der Einw. von verd. Salzsäure und beim Kochen mit verd. Kalilauge.



2. *O,N-Methenyl-[1-amino-naphthol-(2)], [Naphtho-1'.2':4.5-oxazol]*<sup>1)</sup>,  $\alpha$ -Naphthoxazol  $C_{11}H_7ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-naphthol-(2)-hydrochlorid mit reiner Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] 73, 438). — Blättchen (aus Ligroin). *F.*: 63,5—64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht  $\alpha$ -Nitro-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]. Liefert beim Kochen mit Wasser 1-Formamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalilauge. —  $C_{11}H_7ON + HgCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 183—184°. — Pikrat  $C_{11}H_7ON + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. *F.*: 133—134°.

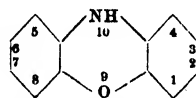


$\alpha$ -Nitro-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]  $C_{11}H_5O_3N_3 = (O_2N)C_{11}H_5ON$ . *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf [Naphtho-1'.2':4.5-oxazol] (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] 73, 439). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 135°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

*S,N-Methenyl-[1-amino-thionaphthol-(2)], [Naphtho-1'.2':4.5-thiazol]*  $C_{11}H_7NS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CH$ . *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Formyl- $\alpha$ -naphthylamin mit Schwefel (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 1799). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 45—46° (H., *B.* 20, 2265 Anm.). —  $2C_{11}H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (H., *B.* 20, 1800).

2. Stammkerne  $C_{13}H_9ON$ .

1. *2,3;5.6-Dibenzo-1.4-oxazin, Phenoxazin (Phen-azoxin)*  $C_{13}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. Die eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Phenoxazin“ abgeleiteten Namen. — *B.* Man erhitzt o-Aminophenol mit Brenzcatechin 40 Stdn. im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf ca. 260° und behandelt das Reaktionsprodukt wiederholt mit Alkohol und verd. Salzsäure (BERNTSEN, *B.* 20, 943; KEHRMANN, *A.* 322, 9; K., NEIL, *B.* 47 [1914], 3108). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). *F.*: 156° (K., *A.* 322, 10). Destilliert größtenteils unzersetzt (*B.*). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in verd. Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin (*B.*). Die Lösungen in Alkohol und Benzol fluorescieren violett (K., *A.* 322, 10). — Gibt bei der Einw. von Oxydationsmitteln, z. B. Brom oder Eisenchlorid in Benzol oder Alkohol unbeständige Phenazoniumsalze (vgl. bei Aminophenoxazin, Syst. No. 4344) (K., *B.* 34, 1624; *A.* 322, 11; 414 [1917], 158; K., BOUBIS, *B.* 50 [1918], 1662; K., SANDOZ, *B.* 50, 1667). Beim Behandeln von Phenoxazin mit überschüssigem Eisenchlorid in Essigsäure unter Kühlung und nachfolgenden Zersetzen der entstandenen Phenazoniumsalz-Lösung mit siedendem Wasser erhält man Phenoxazon-(2) (Syst. No. 4225) (K., SAAGER, *B.* 35, 341). Beim Versetzen mit überschüssigem Anilinhydrochlorid und Eisenchlorid in alkoh. Lösung bildet sich das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2-Anilino-phenazoniumchlorids (Syst. No. 4344) (K., *B.* 34, 1625; *A.* 322, 13). Liefert bei der Einw. von verd. Salpetersäure unter starker Zersetzung wenig 2.4.5.7-Tetranitro-phenoxazin (K., SAAGER, *B.* 36, 476). Gibt mit Pikrinsäure in alkoh. Lösung ein Pikrat [dunkelolivgrüne Krystalle; leicht löslich in heißem Alkohol unter teilweiser Zersetzung] (K., *A.* 322, 10). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (K., *A.* 322, 11; 414 [1917], 161; K., BOUBIS, *B.* 50 [1917], 1662).

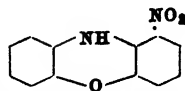


10-Acetyl-phenoxazin  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Kochen von Phenoxazin mit Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, SAAGER, *B.* 36, 477). — Prismen. *F.*: 142°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in heißem Wasser. Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig unter Kühlung 10-Acetyl-2.7-dinitro-phenoxazin

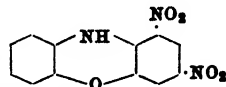
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

und wenig 2.4.5.7-Tetranitro-phenoxazin. — Löst sich langsam in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Zersetzung mit violetter Farbe.

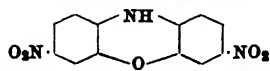
**4-Nitro-phenoxazin**  $C_{15}H_9O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2',6'-Dinitro-2-oxo-diphenylamin (Bd. XIII, S. 365) mit verd. Natronlauge (ULLMANN, A. 366, 110; AGFA, D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 231). — Violette Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 166° (U.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, sehr leicht in Eisessig mit roter Farbe (U.). Die rote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blau (AGFA). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (U.).



**2.4-Dinitro-phenoxazin**  $C_{15}H_7O_2N_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Pikrylchlorid und o-Aminophenol mit alkoh. Natronlauge (TURPIN, Soc. 59, 722). Beim Kochen von 2-Pikrylamino-phenol (Bd. XIII, S. 365) mit Alkalilauge (T.). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). *F.*: 213° (T.). Sublimierbar (T.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig; löslich in kaltem alkoholischen Ammoniak; löst sich in heißer Natronlauge oder Kalilauge mit tiefblauer Farbe und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus (T.). — Beständig gegen siedendes Essigsäureanhydrid (T.). Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig bei 0° 2.4.7-Trinitrophenoxazin und 2.4.5.7-Tetranitrophenoxazin (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 481). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoholisch-wässriger Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht das Zinnchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diamino-phenoxazins (Syst. No. 4367) (K., B. 32, 2603).



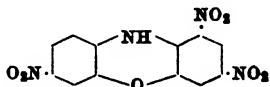
**2.7-Dinitro-phenoxazin**  $C_{15}H_7O_2N_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10-Acetyl-2.7-dinitrophenoxazin durch Erwärmen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 478). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 200°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Alkohol + Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Löslich in alkoh. Natronlauge mit malachitgrüner Farbe. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser erst braun, dann rot.



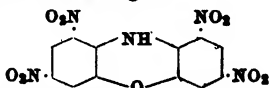
**10-Acetyl-2.7-dinitro-phenoxazin**  $C_{14}H_9O_5N_5 = O_2N \cdot C_6H_3 \cdot \frac{N(CO \cdot CH_3)}{O} \cdot C_6H_3 \cdot NO_2$ .

*B.* Neben wenig 2.4.5.7-Tetranitrophenoxazin aus 10-Acetylphenoxazin und Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig unter Kühlung (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 477). — Hellbraungelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 192°. — Wird beim Erwärmen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge zu 2.7-Dinitrophenoxazin verseift.

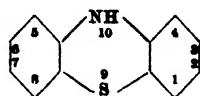
**2.4.7-Trinitro-phenoxazin**  $C_{15}H_5O_2N_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4.5.7-Tetranitrophenoxazin bei 10 bis 15 Min. langer Einw. von konz. Salpetersäure auf 2.4-Dinitrophenoxazin in Eisessig bei 0° (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 482). — Essigsäurehaltige Nadeln und essigsäurefreie, grüne Krystalle (aus Eisessig). Die essigsäurehaltige Verbindung wird an der Luft unter Verlust von Essigsäure rot. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig mit dunkelbraunroter Farbe. Gibt mit Natriumhydroxyd eine blaue Natriumverbindung. Die dunkelrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser gelb.



**2.4.5.7-Tetranitro-phenoxazin**  $C_{15}H_3O_2N_7$ , s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf Phenoxazin (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 476). In geringer Menge aus 10-Acetylphenoxazin und Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig unter Kühlung, neben 10-Acetyl-2.7-dinitrophenoxazin (K., S.). Neben 2.4.7-Trinitrophenoxazin aus 2.4-Dinitrophenoxazin und konz. Salpetersäure in Eisessig bei 0° (K., S.). Beim Behandeln von 2.7-Dinitrophenoxazin mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 0° (K., S.). — Granatrote Blättchen (aus heißem Benzol), benzolhaltige Nadeln (aus kaltem Benzol), dunkelrote Tafeln (aus heißem Eisessig), hellrote, essigsäurehaltige Prismen (aus kaltem Eisessig). Zersetzt sich bei 210°. Unlöslich in Wasser. Löslich in heißer, sehr verdünnter Alkalilauge mit blauer Farbe. —  $NaC_{15}H_3O_2N_7$ . Grüne Nadeln. Wird durch viel Wasser oder verd. Salzsäure zerlegt.



**2.3; 5.6-Dibenzo-1.4-thiazin, Phenthiazin, „Thiodiphenylamin“**  $C_{15}H_9NS$ , s. nebenstehende Formel. Die eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Phenthiazin“ abgeleiteten Namen.



B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anilin mit Anilinhydrochlorid und Schwefel auf  $195^{\circ}$  (K. A. HOFMANN, B. 27, 3321; vgl. Hof., B. 38, 1432). Aus Diphenylamin beim Erhitzen mit Schwefel auf  $250-300^{\circ}$  (BERNTSEN, B. 16, 2897; A. 230, 77; D. R. P. 25150; *Frdl.* 1, 252) oder bei der Einw. von  $SOCl_2$  in Benzol unter Kühlung (HOLZMANN, B. 21, 2064; vgl. BERN., A. 230, 87). Entsteht auch beim Erhitzen von Diphenylamin mit Antimonpentasulfid oder von salzsaurem Diphenylamin mit trockenem Natriumthiosulfat (BERN., A. 230, 87). In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Amino-thiophenol mit Brenzcatechin im Rohr auf  $220-240^{\circ}$  (BERN., B. 19, 3255). Beim Erhitzen von salzsaurem 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Anilin auf  $180^{\circ}$  (Hof., B. 27, 3324). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-4'-anilino-diphenyldisulfid (Bd. XIII, S. 540) mit Anilin auf  $170-180^{\circ}$  (Hof., B. 27, 3323).

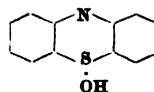
Gelbliche Blätter (aus Alkohol, Benzol oder Äther). F:  $180^{\circ}$  (unkorr.) (BERNTSEN, B. 16, 2898; A. 230, 81). Kp:  $371^{\circ}$  (unkorr.); Kp<sub>40</sub>: ca.  $290^{\circ}$  (BERN., A. 230, 81). Sublimiert in Blättchen (BERN., A. 230, 81; K. A. HOFMANN, B. 27, 3321). Die Dämpfe besitzen einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch (BERN., A. 230, 81). Färbt sich an der Luft leicht grün (BERN., B. 16, 2898; A. 230, 81). Phenthiazin-Dampf zeigt bei Atmosphärendruck unter dem Einfluß von Tesla-schwingungen Lumineszenz (KAUFFMANN, B. 33, 1739). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther und heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser (BERN., A. 230, 81; D. R. P. 25150; *Frdl.* 1, 252). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxyd-Entwicklung mit grünbrauner, in dünner Schicht roter Farbe (BERN., A. 230, 83). Absorptionsspektrum der schwefelsauren Lösung: K. A. HOFMANN, B. 27, 3321; KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, B. 47 [1914], 2980.

Gibt bei der Einw. von Brom in äther. Lösung bei  $0^{\circ}$  „halbchinoides“ Phenazthioniumbromid (KEHRMANN, DISERENS, B. 48 [1915], 318, 321; vgl. Ke., B. 34, 4172; A. 322, 37; AGFA, D. R. P. 126602; C. 1902 I, 79; *Frdl.* 6, 501). Liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung bei  $0^{\circ}$  eine Verbindung von Phenazthioniumchlorid mit Phenthiazin und Eisenchlorür(?) (Ke., B. 34, 4172; A. 322, 36; AGFA, D. R. P. 126602; C. 1902 I, 79; *Frdl.* 6, 501; PUMMERER, GASSNER, B. 46 [1913], 2321; vgl. Pu., ECKERT, GA., B. 47 [1914], 1503), die beim Erhitzen mit überschüssigem 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid einen blauen, in alkal. Natriumsulfid-Lösung löslichen Farbstoff gibt (FRIEDLAENDER, MAUTHNER, C. 1904 II, 1775). Bei kurzem Kochen von Phenthiazin mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung erhält man Phenthiazon-(2) (Syst. No. 4225) (Ke., A. 322, 54). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Aceton bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat entsteht Phenthiazin-9-oxyd (S. 65) (BARNETT, SMILES, Soc. 95, 1265). Geht bei der Zinkstaub-Destillation teilweise in Diphenylamin über (BERN., A. 230, 85). Beständig gegen Einw. von Zink und Schwefelsäure (BERN., A. 230, 85). Beim Kochen mit Kupferpulver im Leuchtgasstrom entstehen Carbazol und Kupfersulfid (GOSKE, B. 20, 233). Liefert beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung bei  $30^{\circ}$  wenig 2,4,5,7(?)-Tetrachlor-phenthiazin (UNGER, K. A. HOFMANN, B. 29, 1364). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von Phenthiazin in äther. Salzsäure und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol erhält man x,x-Dichlor-phenthiazin, 2,4,5,7(?)-Tetrachlor-phenthiazin und andere Produkte (UNGER, K. A. HOFMANN, B. 29, 1363). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure je nach den Bedingungen 2-Nitro-phenthiazin-9-oxyd (BERNTSEN, B. 17, 2858; SCHAPOSCHNIKOW, Ж. 32, 232; C. 1900 II, 340), 2,7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd, 2,x-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd (BERN., B. 17, 611, 613; A. 230, 116, 133) und 2,4,5,7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd (BARNETT, SMILES, Soc. 95, 1257; Ke., NOSENKO, B. 46 [1913], 2818). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $150-160^{\circ}$  bildet sich 7-Oxy-phenthiazon-(2) (Syst. No. 4251) (BERN., A. 230, 188). Bei der Einw. von Pikrinsäure und Eisenchlorid in alkoh. Lösung bei  $0^{\circ}$  entsteht eine grüne, bei  $-10^{\circ}$  eine braune Modifikation des „halbchinoiden“ Phenazthionumpikrats (Ke., B. 34, 4173; A. 322, 38; AGFA, D. R. P. 126602; C. 1902 I, 79; *Frdl.* 6, 501; Pu., GA., B. 46 [1913], 2323; Ke., Di., B. 48 [1915], 324). Liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure und Zinkchlorid 9-Phenyl-acridin und Zinksulfid (BERN., A. 230, 85). Beim Behandeln mit überschüssigem Anilinhydrochlorid und Eisenchlorid in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 2-Anilino-phenazthioniumchlorid (Ke., A. 322, 39; vgl. AGFA, D. R. P. 126410; C. 1902 I, 87; *Frdl.* 6, 503). Phenthiazin kondensiert sich mit MICHLERSchem Keton in Toluol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu einem blaugrünen Triphenylmethanfarbstoff (BASF, D. R. P. 36818; *Frdl.* 1, 87).

Zum Nachweis geringer Mengen Phenthiazin versetzt man mit Eisessig und rauchender Salpetersäure und kocht das Reaktionsprodukt nach Wasserzusatz mit salzsaurem Zinnchlorür-Lösung; dann schlägt man das Zinn durch Zink nieder und gibt Eisenchlorid hinzu; es entsteht ein rotvioletter Niederschlag oder bei größerer Verdünnung eine violette Lösung (BERNTSEN, B. 16, 2898; A. 230, 84).

**Phenasthioniumhydroxyd**  $C_{11}H_9ONS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution der Salze vgl. bei Aminophenoxazin, Syst. No. 4344.

Chlorid  $C_{11}H_9NS \cdot Cl$ . *B.* Aus Phenthiazin-9-oxyl (s. u.) und alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BARNETT, SMILES, *Soc.* 95, 1265). — Dunkelbraune Nadeln mit 1  $H_2O$ .



Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumbromid mit 1 Mol Phenthiazin und 1 Mol Bromwasserstoff, „halbchinoides“ Phenazthioniumbromid  $C_{11}H_9NS \cdot Br + C_{11}H_9NS + HBr$ . *B.* Aus Phenthiazin und Brom in äther. Lösung bei 0° (KEHRMANN, DISERENS, *B.* 48 [1915], 318, 321; vgl. K., *B.* 34, 4172; *A.* 322, 37; AGFA, D. R. P. 126602; *C.* 1902 I, 79; *Frdl.* 6, 501). — Olivgrüne Krystalle. Löslich in verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Orangefärbung (K., D.; vgl. K.).

Verbindung von 1 Mol Phenazthionumpikrat mit 1 Mol Phenthiazin und 1 Mol Pikrinsäure, „halbchinoides“ Phenazthionumpikrat  $C_{11}H_9NS \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + C_{11}H_9NS + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, DISERENS, *B.* 48 [1915], 324. — Existiert in 2 Modifikationen.

a) Grüne Modifikation. *B.* Beim Eintragen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Phenthiazin in eine auf 0° abgekühlte alkoholische Lösung von Pikrinsäure und Eisenchlorid (K., *B.* 34, 4173; *A.* 322, 38; AGFA, D. R. P. 126602; *C.* 1902 I, 79; *Frdl.* 6, 501). — Graugrünes Krystallpulver. Löslich in Ameisensäure mit orangeroter, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mit grünbrauner Farbe (PUMMERER, GASSNER, *B.* 46 [1913], 2323). Löslich in verd. Salzsäure sowie in verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-orangeroter Farbe (K., *B.* 34, 4173; *A.* 322, 39).

b) Braune Modifikation. *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von Phenthiazin in eine alkoh. Lösung von Pikrinsäure und Eisenchlorid bei -10° (PUMMERER, GASSNER, *B.* 46 [1913], 2323). — Braune Krystalle. Löslich in Ameisensäure mit orangeroter, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mit grünbrauner Farbe (P., G.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlich-orangeroter Farbe (KEHRMANN, DISERENS, *B.* 48 [1915], 324).

**Phenthiazin-9-oxyl**, „Diphenylaminsulfoxyl“  $C_{11}H_9ONS = C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ SO \end{smallmatrix} C_6H_5$ .

*B.* Aus Phenthiazin und Wasserstoffperoxyd in Aceton bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (BARNETT, SMILES, *Soc.* 95, 1265). — Nadeln (aus Aceton). *F.*: ca. 250° (Zers.) (B., Sm.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Phenazthioniumchlorid (B., Sm.). Beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung von Phenazthioniumsulfat, die auf Wasserzusatz rot wird (B., Sm.; KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47 [1914], 2977; K., DISERENS, *B.* 48 [1915], 325).

**Phenthiazin-9-dioxyd**, „Diphenylaminsulfon“  $C_{11}H_9O_2NS = C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ SO_2 \end{smallmatrix} C_6H_5$ .

*B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-phenthiazin-9-dioxyd mit Jodwasserstoffsäure (BERNTSEN, *B.* 39, 1807). — Nadeln (aus Xylol). *F.*: 257–259°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Kohlenwasserstoffen.

**10-Methyl-phenthiazin**  $C_{11}H_{11}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100–110° (BERNTSEN, *A.* 230, 88). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 99,3°; siedet bei 360–365° fast unzersetzt (B., *A.* 230, 89). Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (B., *A.* 230, 89). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxyd-Entwicklung mit rotbrauner, in dünner Schicht roter Farbe (B., *A.* 230, 89; KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 50 [1917], 1676). — Wird durch siedende wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung zu 10-Methyl-phenthiazin-9-dioxyd oxidiert (B., *A.* 230, 92). Beim Kochen mit Kupferpulver im Leuchtgasstrom entsteht Carbazol (HOLZMANN, *B.* 21, 2069). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung erhält man 10-Methyl-2,7-dinitro-phenthiazin-9-oxyl (S. 68) (B., *B.* 17, 2855; *A.* 230, 128). — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid bräunlichgelb (B., *A.* 230, 90). Die durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und Reduktion entstehende Aminoverbindung gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine intensiv blaugrüne Färbung (B., *A.* 230, 90).

**10-Methyl-phenthiazin-9-dioxyd**  $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ SO_2 \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Bei der Oxydation von 10-Methyl-phenthiazin mit Kaliumpermanganat in siedender wäßriger Lösung (BERNTSEN, *B.* 16, 2901; *A.* 230, 92). — Prismen (aus Eisessig), Spieße (aus Alkohol). *F.*: ca. 222° (B., *B.* 16, 2901; *A.* 230, 93). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig oder Äther (B., *B.* 16, 2901; *A.* 230, 93). — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Phenthiazin-9-dioxyd über (B., *B.* 39, 1807). Löslich in siedender konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser violettbraun wird (B., *B.* 16, 2901; *A.* 230, 93).

**10-Äthyl-phenthiazin**  $C_{14}H_{13}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin mit Äthylbromid und Alkohol im Rohr auf 110–120° (BERNTSEN, A. 230, 93). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 102°. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid schwach gelbbraun.

**10-Acetyl-phenthiazin**  $C_{14}H_{11}ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Kochen von Phenthiazin mit Essigsäureanhydrid (BERNTSEN, A. 230, 95). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 197–197,5°. Schwer löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelgelbrote Färbung.

**10-Benzoyl-phenthiazin**  $C_{19}H_{13}ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin mit Benzoylchlorid in Ligroin im Rohr auf 100° (FRAENKEL, B. 18, 1844). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 170,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, leicht in heißem Benzol, Ligroin und kaltem Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Erhitzen in Violett übergeht.

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-äthylester**  $C_{18}H_{13}O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin mit Chlorameisensäureäthylester in Äther im Rohr auf 120° (FRAENKEL, B. 18, 1845). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 109–110°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Chloroform. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen.

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-phenylester**  $C_{19}H_{13}O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO_2 \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Aus Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid und Natriumphenolat in Alkohol auf dem Wasserbad (PASCHKOWEZY, B. 24, 2908). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 164°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Äther. Löst sich bei 16° in 410 Tln. Alkohol und 50,6 Tln. Benzol.

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid**  $C_{12}H_9ONClS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(COCl) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin mit Phosgen in Toluol im Rohr auf 100° (FRAENKEL, B. 18, 1846; PASCHKOWEZY, B. 24, 2906). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SCHALL, B. 24, 2907; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 823). *F.*: 167,5° (*F.*), 171–172° (*P.*). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Eisessig, leicht in Ligroin, sehr schwer in Äther (*F.*). Löst sich bei 17,5° in 219 Tln. Alkohol und 34 Tln. Benzol; die Lösungen sind grünlich (*F.*). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 180° Phenthiazin und N.N'-Diphenylharnstoff (*F.*).

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-amid**  $C_{13}H_{10}ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot NH_2) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Aus Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid und überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad (PASCHKOWEZY, B. 24, 2908). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 201–202°. Leicht löslich in siedendem Methanol und Äther. Löst sich bei 17,5° in 331,5 Tln. Alkohol und 48,4 Tln. Benzol. — Zerfällt bei der Destillation in Phenthiazin und Cyansäure. Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° Phenthiazin und Harnstoff.

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-anilid**  $C_{19}H_{14}ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Kochen von Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid mit Anilin in Benzol oder Xylol (PASCHKOWEZY, B. 24, 2910). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 168–169°. Färbt sich an der Luft rötlich. Leicht löslich in siedendem Äther und Chloroform; löst sich bei 17,5° in 387 Tln. Alkohol und 26,7 Tln. Benzol. — Beim Kochen mit Anilin erhält man Phenthiazin und N.N'-Diphenylharnstoff.

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-diphenylamid**  $C_{25}H_{18}ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid mit Diphenylamin auf 220–240° (PASCHKOWEZY, B. 24, 2913). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 165°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in kaltem Benzol.

**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-[phenyl-β-naphthyl-amid]**  $C_{29}H_{20}ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N[CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7] \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid mit Phenyl-β-naphthylamin auf 240–260° (PASCHKOWEZY, B. 24, 2914). — Warzen (aus Alkohol). *F.*: 169–170°. Löst sich bei 15° in 190,7 Tln. Alkohol und in 29,5 Tln. Benzol. Leicht löslich in siedendem Äther, sehr leicht in Eisessig.

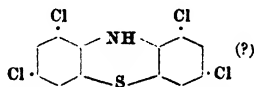


**Phenthiazin-carbonsäure-(10)-[di-β-naphthyl-amid]**  $C_{33}H_{21}ON_2S =$   
 $C_6H_4 \cdot \text{N}[\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}H_7)_2]_2 \cdot C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen von Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid mit β,β-Dinaphthylamin auf 260° (PASCHKOWEZY, B. 24, 2914). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 225°. Löst sich bei 16° in 801 Tln. Alkohol und in 181 Tln. Benzol. Schwer löslich in siedendem Äther, leicht in Eisessig.

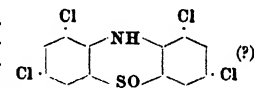
**10,10'-Carbonyl-di-phenthiazin**  $C_{26}H_{16}ON_2S_2 = S \langle \text{C}_6H_4 \rangle \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \langle \text{C}_6H_4 \rangle \text{S}$ . B. Beim Erhitzen von Phenthiazin oder Phenthiazin-carbonsäure-(10)-amid mit Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid auf ca. 260° (PASCHKOWEZY, B. 24, 2911). Beim Erhitzen von Phenthiazin mit Phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid in Benzol im Rohr auf 200° (FRAENKEL, B. 18, 1848). — Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Benzol-Alkohol). F: 223–225° (F.), 231° (P.). Löst sich bei 17° in 2300 Tln. Alkohol und in 24 Tln. Benzol (P.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Eisessig und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther (F.). Löst sich unzersetzt in heißer rauchender Salpetersäure (F.).

**x,x-Dichlor-phenthiazin**  $C_{12}H_8NCl_2S$ . B. Neben anderen Produkten beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von Phenthiazin in äther. Salzsäure (UNGER, K. A. HOFMANN, B. 29, 1365). — Blättchen (aus Alkohol). F: 225–227° (Zers.). Färbt sich an der Luft allmählich grün. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure x,x-Dichlor-x,x-dinitro-phenthiazin-9-oxyd. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid und Silbernitrat grün.

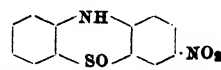
**2,4,5,7(P)-Tetrachlor-phenthiazin**  $C_{12}H_4NCl_4S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, NOSSENKO, B. 46 [1913], 2817. — B. Beim Behandeln von Phenthiazin mit salpetriger Säure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (UNGER, K. A. HOFMANN, B. 29, 1363). In geringer Menge beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenthiazin in Chloroform bei 30° (U., H.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 235° (U., H.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol (U., H.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure und Eisessig auf dem Wasserbad 2,4,5,7(?) -Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd (U., H.). — Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe (U., H.).



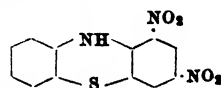
**2,4,5,7(P)-Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{12}H_4ONCl_4S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2,4,5,7(?) -Tetrachlor-phenthiazin mit konz. Salpetersäure und Eisessig auf dem Wasserbad (UNGER, K. A. HOFMANN, B. 29, 1364; vgl. BRADY, SMILES, Soc. 97 [1910], 1561). — Prismen (aus Eisessig). Nicht ganz rein erhalten.



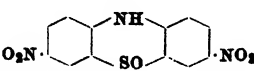
**2-Nitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{12}H_8O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenthiazin mit Salpetersäure (BERNTSEN, B. 17, 2858; A. 230, 101; SCHAPOSCHNIKOW, ZH. 32, 232; C. 1900 II, 340; vgl. KEHRMANN, NOSSENKO, B. 46 [1913], 2814). — Wurde nicht rein erhalten. Schwer löslich in Eisessig (SCH.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Zinn in heißer Salzsäure 2-Amino-phenthiazin (B.).



**2,4-Dinitro-phenthiazin**  $C_{12}H_6O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2-Pikrylamino-thiophenol mit alkoh. Kalilauge (KEHRMANN, B. 32, 2606). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig mit dunkelbrauner Farbe. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blauviolett. — Beim Kochen mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure erhält man das Zinnchlorid-Doppelsalz des 2,4-Diamino-phenthiazins.



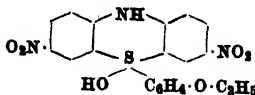
**2,7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{12}H_6O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben 2,x-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd aus Phenthiazin und Salpetersäure (D: 1,44) bei 0° (BERNTSEN, B. 17, 611; A. 230, 116). — Gelbrote Nadeln oder Prismen (aus Anilin). Zersetzt sich beim Erhitzen (B.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Eisessig und siedendem Ligroin (B.). Löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit blutroter Farbe; wird aus den Lösungen durch Säuren unverändert gefällt (B.). — Wird beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Zinn in Salzsäure zu 2,7-Diamino-phenthiazin reduziert (B.). Über die Einw. von Phenol und konz. Schwefelsäure vgl. SMILES, HILDITCH, Soc. 93, 1692; KEHRMANN, LIEVERMANN, FRUMKINE, B. 51 [1918], 474. Beim Behandeln mit Phenetol in



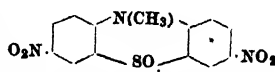


konz. Schwefelsäure und Eisessig und Versetzen der mit Wasser verdünnten, zum Sieden erhitzten Lösung mit Ammoniak erhält man die Anhydroverbindung des 2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylat)]-(9) (s. u.) (K., L., F.; vgl. SM., H., Soc. 93, 150).

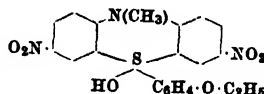
**2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylat)]-(9)**  $C_{20}H_{17}O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. — Anhydroverbindung  $C_{20}H_{15}O_5N_3S$ . B. Man behandelt 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd mit Phenetol in konz. Schwefelsäure und Eisessig und versetzt die mit Wasser verdünnte, zum Sieden erhitzte Lösung mit Ammoniak (KEHRMANN, LIEVERMANN, FRUMKINE, B. 51 [1918], 475; vgl. SMILES, HILDITCH, Soc. 93, 150). — Rote Prismen oder dunkelrote, grünglänzende Körner (aus Alkohol und Benzol). F: 230° (K., L., F.). Die Lösungen fluorescieren orangegelb (K., L., F.). — Sulfat. Hellgelbe Krystalle (K., L., F.).



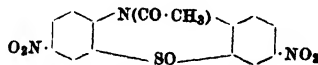
**10-Methyl-2.7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{13}H_9O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 10-Methyl-phenthiazin und Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung (BERNTSEN, B. 17, 2855; A. 230, 128). — Nadeln. Unlöslich in Alkalilauge (B.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure 10-Methyl-2.7-diamino-phenthiazin (B.).



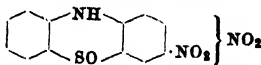
**10-Methyl-2.7-dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylat)]-(9)**  $C_{21}H_{19}O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Sulfat entsteht aus 10-Methyl-2.7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd, Phenetol und konz. Schwefelsäure (SMILES, HILDITCH, Soc. 93, 152). — Wurde nicht rein erhalten (vgl. KEHRMANN, LIEVERMANN, FRUMKINE, B. 51 [1918], 474).



**10-Acetyl-2.7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{11}H_9O_6N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 10-Acetyl-phenthiazin mit Salpetersäure (D: 1,5) und Eisessig unterhalb 4° (BERNTSEN, A. 230, 122). — Hellgelbe Nadeln. Löslich in verd. Kalilauge mit gelbroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachfolgender Einw. von Ferrichlorid LAUTHSches Violett (Syst. No. 4367).

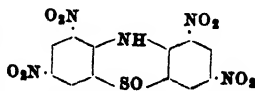


**2.x-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{12}H_9O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd aus Phenthiazin und Salpetersäure (D: 1,44) bei 0° (BERNTSEN, B. 17, 613; A. 230, 133). — Hellgelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in kaltem Anilin; löslich in verd. Alkalilauge mit blutroter Farbe (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachfolgenden Oxydation des nicht näher beschriebenen 2.x-Diamino-phenthiazins mit Ferrichlorid x-Amino-phenthiazin-(2) (Syst. No. 4367) (B.). Über die Einw. von Phenol und konz. Schwefelsäure vgl. SMILES, HILDITCH, Soc. 93, 1697; KEHRMANN, LIEVERMANN, FRUMKINE, B. 51 [1918], 474.

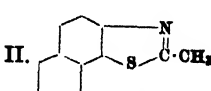
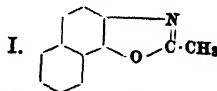


**x.x-Dichlor-x.x-dinitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{12}H_5O_5N_3Cl_2S$ . B. Beim Behandeln von x.x-Dichlor-phenthiazin mit rauchender Salpetersäure (UNGER, K. A. HOFMANN, B. 29, 1366). — Gelbe Nadeln (aus Salpetersäure).

**2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd**  $C_{12}H_5O_9N_7S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, NOSSENKO, B. 46 [1913], 2818; K., RINGER, B. 46 [1913], 3018. — B. Beim Erhitzen von Phenthiazin mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) (BARNETT, SMILES, Soc. 95, 1257). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 250° (B., SM.). Nicht ganz rein erhalten (vgl. K., N., B. 46 [1913], 2809). —  $NaCl_2H_4O_9N_7S + C_{12}H_5O_9N_7S$ . Roter Niederschlag (B., SM.).



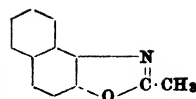
**2. O.N-Äthenyl-[2-amino-naphthol-(1)], 2-Methyl-[naphtho-2.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>**  $C_{15}H_9ON$ , Formel I.



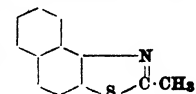
**S.N-Äthenyl-[2-amino-thionaphthol-(1)], 2-Methyl-[naphtho-2.1':4.5-thiazol]<sup>1)</sup>**  $C_{15}H_9NS$ , Formel II. B. Bei der Oxydation von Thioessigsäure-β-naphthylamid mit überschüssigem Kaliumferriocyanid in alkal. Lösung (JACOBSON, SÜLLWALD, B. 21, 2628; RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 48° (J., SCHWARZ, A. 277, 259). Destilliert unzersetzt (J., SÜLL.). — Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 160–170° 2-Styryl-[naphtho-2.1':4.5-thiazol] (S. 83) (R., SCHWARZ).

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

**3. O.N.-Äthenyl-[1-amino-naphthol-(2)], 2-Methyl-[naphtho-1'2':4.5-oxazol]**<sup>1)</sup>  $C_{15}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Acetaminonaphthol-(2) bei 4—5-stdg. Erhitzen von 1-Aminonaphthol-(2)-hydrochlorid mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* 25, 3432). Bei der Destillation von 1-Acetaminonaphthol-(2) (BÖTTCHER, *B.* 16, 1399; M., Gr.). — Anisartig riechendes Öl (*B.*). Erstarrt nicht bei  $-15^{\circ}$ ; Kp:  $300^{\circ}$  (M., Gr.).  $D_{20}^{25}$ : 1,1817 (M., Gr.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (M., Gr.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Säuren (M., Gr.). —  $2C_{15}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Hellgelbe Krystalle (*B.*).



**S.N.-Äthenyl-[1-amino-thionaphthol-(2)], 2-Methyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol]**<sup>1)</sup>  $C_{15}H_9NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Essigsäure- $\alpha$ -naphthylamid mit Schwefel (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 1800). Bei der Oxydation von Thioessigsäure- $\alpha$ -naphthylamid mit überschüssigem Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (JACOBSON, *B.* 20, 1898; RUPE, SCHWARZ, *C.* 1905 I, 100). — Prismen (aus Alkohol). F:  $94,5-95,5^{\circ}$  (J., *B.* 20, 1898). Sehr leicht löslich in Alkohol (J., *B.* 20, 1898). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Phthalsäure (J., *B.* 21, 2625). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid auf  $190-210^{\circ}$  erhält man 2-Phthalylmethyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol] (s. u.) (J., *B.* 21, 2630). —  $2C_{15}H_9NS + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln (H.).

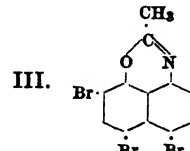
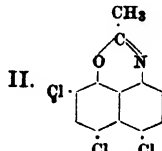
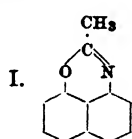


„2-Phthalylmethyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol]“  $C_{20}H_{11}O_2NS =$   
 $C_{10}H_7 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$  oder  $C_{10}H_7 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH = \begin{smallmatrix} O \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von

2-Methyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol] mit Phthalsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid auf  $190-210^{\circ}$  (JACOBSON, *B.* 21, 2630). — Gelblichbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $220-230^{\circ}$  unter Bildung von 2-Methyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol] und Phthalsäure.

**4. O.N.-Äthenyl-[8-amino-naphthol-(1)]**  $C_{15}H_9ON$ , Formel I.

O.N.-Äthenyl-[2.4.5-trichlor-8-amino-naphthol-(1)] („Trichlormethyl-naphthoperoxazol“)  $C_{15}H_8ONCl_3$ , Formel II. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 8-Acetaminonaphthol-(1) in Aceton (FICHTER, KÜHNEL, *B.* 42, 4750). — Hellgrüne Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb  $300^{\circ}$ . Ist gegen Alkali beständig.



O.N.-Äthenyl-[2.4.5-tribrom-8-amino-naphthol-(1)] („Tribrom-methyl-naphthoperoxazol“)  $C_{15}H_8ONBr_3$ , Formel III. *B.* Man behandelt 8-Acetaminonaphthol-(1) mit Brom in warmem Eisessig und kocht das entstandene Dibromid des O.N.-Äthenyl-[2.4.5-tribrom-8-amino-naphthols-(1)] (s. u.) mit Zinnchlorür in Eisessig und etwas konz. Salzsäure (FICHTER, GAGEUR, *B.* 39, 3333). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F:  $215^{\circ}$ . Unlöslich in Alkaliläugen. — Beim Behandeln mit Brom in Eisessig erhält man das Dibromid.

Dibromid des O.N.-Äthenyl-[2.4.5-tribrom-8-amino-naphthols-(1)]  $C_{15}H_8ONBr_3 + 2Br$ . *B.* s. bei O.N.-Äthenyl-[2.4.5-tribrom-8-amino-naphthol-(1)] (FICHTER, GAGEUR, *B.* 39, 3333). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F:  $235^{\circ}$ . Beständig gegen Säuren und Alkaliläugen. Geht beim Kochen mit Zinnchlorür in Eisessig und etwas konz. Salzsäure in O.N.-Äthenyl-[2.4.5-tribrom-8-amino-naphthol-(1)] über.

**5. 2- $\alpha$ -Furyl-indol**  $C_{15}H_9ON$ , Formel IV.

2- $\alpha$ -Thienyl-indol  $C_{15}H_9NS$ , Formel V. *B.* Man erhitzt IV. *B.* Man erhitzt  $\alpha$ -Acetothienon-phenylhydrazon (Bd. XVII, S. 287) mit Zinkchlorid erst auf dem Wasserbad, dann 4 Min. lang auf  $180^{\circ}$  (BRUNCK, A. 272, 201). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $162^{\circ}$ . Sublimiert. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform 2.3.x.x.x-Hexabrom-[2- $\alpha$ -thienyl-indolin] (S. 61). — Pikrat  $C_{15}H_9NS + C_6H_5O_7N_3$ . Dunkelrote Blättchen. F:  $137^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

**3-Nitroso-2- $\alpha$ -thienyl-indol**  $C_{15}H_9ON_2S$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 3-Oximino-2- $\alpha$ -thienyl-indolenin, Syst. No. 4282.

<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. Stammkerne  $C_{13}H_{11}ON$ .

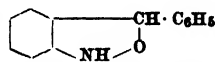
1. **2- $\alpha$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{13}H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-O-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Bei kurzem Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthoesäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SAULMANN, B. 33, 2638). — Krystalle. F: 50°. Löslich in Alkohol und Äther. —  $2C_{13}H_{11}ON + H_2Cr_2O_7$ . Gelb. —  $2C_{13}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln.

**2- $\alpha$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{13}H_{11}NS = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-S-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Thio- $\alpha$ -naphthoesäure-amid mit Äthylenbromid (SAULMANN, B. 33, 2635). — Öl. — Pikrat  $C_{13}H_{11}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 162°.

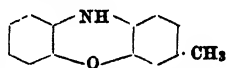
2. **2- $\beta$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{13}H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-O-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Bei kurzem Erwärmen von  $\beta$ -Naphthoesäure-[ $\beta$ -brom-äthylamid] mit alkoh. Kalilauge (SAULMANN, B. 33, 2638). — Öl. —  $2C_{13}H_{11}ON + H_2Cr_2O_7$ . Gelb.

**2- $\beta$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{13}H_{11}NS = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-S-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Thio- $\beta$ -naphthoesäure-amid mit überschüssigem Äthylenbromid (SAULMANN, B. 33, 2634). Beim Erhitzen von Thio- $\beta$ -naphthoesäure-amid mit  $\beta$ -Brom-äthylaminhydrobromid auf 150° bis 160° (S.). — F: 80°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. —  $C_{13}H_{11}NS + HBr$ . Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 213°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $2C_{13}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. F: 218°.

3. **3-Phenyl- $\beta$ - $\gamma$ -benzisoxazolin**  $C_{13}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus o-Nitro-benzophenon bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther oder bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Lösung (BAEZNER, GARDIOL, B. 39, 2513). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 116,5°.



4. **2-Methyl-phenoxazin**  $C_{13}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 6-Amino-m-kresol (Bd. XIII, S. 590) mit Brenzcatechin im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf 250–260° (KEHRMANN, A. 322, 17). — Krystalle (aus Ligroin). F: 123–125°. Ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als Phenoxazin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe, die sich beim Erwärmen vertieft.

4. Stammkerne  $C_{14}H_{13}ON$ .

1. **2- $\alpha$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{14}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-O-C-C_{10}H_7 \end{array}$ .

**2- $\alpha$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-thiazin**  $C_{14}H_{13}NS = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-S-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Thio- $\alpha$ -naphthoesäure-amid mit Trimethylenchlorobromid (SAULMANN, B. 33, 2636). — F: 103°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. —  $C_{14}H_{13}NS + HCl$ . Krystalle. Zersetzt sich bei 260°. —  $2C_{14}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelb.

2. **2- $\beta$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-oxazin**  $C_{14}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-O-C-C_{10}H_7 \end{array}$ .

**2- $\beta$ -Naphthyl- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-thiazin**  $C_{14}H_{13}NS = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad \quad | \\ H_2C-S-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Thio- $\beta$ -naphthoesäure-amid mit Trimethylenchlorobromid (SAULMANN, B. 33, 2635). — F: 82°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. —  $2C_{14}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelb. — Pikrat  $C_{14}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 169°. Sehr schwer löslich in Äther und Wasser.

3. **5-Methyl-2- $\alpha$ -naphthyl- $\Delta^1$ -oxazolin**  $C_{14}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad \quad | \\ CH_3-CH-C-O-C-C_{10}H_7 \end{array}$ . B.

Bei kurzem Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthoesäure-[ $\beta$ -brom-propylamid] mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SAULMANN, B. 33, 2639). — Flüssig. —  $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Nadeln. F: 197°. — Pikrat  $C_{14}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 170°.

**5-Methyl-2- $\alpha$ -naphthyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_{14}H_{13}NS = \begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von Thio- $\alpha$ -naphthoesäure-amid mit  $\beta$ -Brom-propylamin-hydrobromid auf  $150^\circ$  (SAULMANN, *B.* 33, 2635). — Öl.

**4. 5-Methyl-2- $\beta$ -naphthyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{14}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von  $\beta$ -Naphthoesäure- $[\beta$ -brom-propylamid] mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SAULMANN, *B.* 33, 2639). — Sirup. —  $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle. *F.*:  $209^\circ$ . — Pikrat  $C_{14}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Äther). *F.*:  $197^\circ$ .

**5. 2,6-Dimethyl-phenoxazin**  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2,7-Dimethyl-phenoxazin beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 6-Amino-m-kresol und 4-Methyl-brenzcatechin im Rohr auf  $240-250^\circ$  (KEHRMANN, *B.* 34, 1623; *A.* 322, 19). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $179^\circ$ . Zeigt in Lösung keine Fluorescenz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst fast farblos; bei längerem Stehenlassen, rascher beim Erwärmen, wird die Lösung unter Bildung von Schwefeldioxyd tief blauviolett.

**6. 2,7-Dimethyl-phenoxazin**  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung (KEHRMANN, *B.* 34, 1623; *A.* 322, 19). — Blättchen (aus Benzol). *F.*:  $204-205^\circ$  (K.). Die Lösungen fluorescieren nicht (K.). — Liefert bei der Einw. von Oxydationsmitteln, z. B. Brom oder Eisenchlorid in Alkohol oder Benzol, Dimethylphenazoxoniumsalze vom Typus nebenstehender Formel (K.; K., BOUBIS, *B.* 50 [1917], 1664; K., SANDOZ, *B.* 50, 1667). Beim Behandeln mit Pikrinsäure und Brom in Alkohol erhält man ein „teilchinoides“ Pikrat [violettes Krystallpulver; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol] (K.; K. BOU.). — Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist fast farblos; bei längerem Stehenlassen, rascher beim Erwärmen, wird sie unter Bildung von Schwefeldioxyd tief blauviolett (K.).

**2,7-Dimethyl-phenthiasin**, „Thio-di-p-tolylamin“  $C_{14}H_{13}NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p,p-Ditolylamin mit Schwefel auf  $220^\circ$  (KEHRMANN, *B.* 39, 914). — Grünlichgelbe Blätter (aus Eisessig). *F.*:  $219-220^\circ$  (K.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Eisessig, löslich in Alkohol (K.). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Eisessig und etwas Salzsäure 2,7-Dimethyl-phenazthioniumchlorid (K.; K., DISERENS, *B.* 48 [1915], 327). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (K.).

**2,7-Dimethyl-phenasthioniumhydroxyd**  $C_{14}H_{13}ONS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. bei Aminophenoxazin, Syst. No. 4344. — Chlorid  $C_{14}H_{13}NS \cdot Cl$ . *B.* Bei der Oxydation von 2,7-Dimethyl-phenthiazin mit Eisenchlorid in Eisessig und etwas Salzsäure (KEHRMANN, *B.* 39, 915; K., DISERENS, *B.* 48 [1915], 327). Nicht rein erhalten. Gibt beim Umkrystallisieren aus Salzsäure das „halbchinoides“ Chlorid [schwarze Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelblichroter Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren] (K.; K., D.).

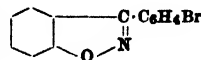
## K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}ON$ .

### 1. Stammkerne $C_{13}H_9ON$ .

**1. 3-Phenyl- $\alpha,\beta$ -benzisoxazol, 3-Phenyl-indoxazen**  $C_{13}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von o-Brom-benzophenon mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung (CATHCART, V. MEYER, *B.* 25, 1498; Höchster Farbw., D. R. P. 65826; *Frdl.* 3, 993; MONTAGNE, *R.* 27, 340) oder von o-Brom-benzophenon-oxim in Natronlauge (CA., MEY., *B.* 25, 1499, 3294). Schwieriger aus o-Chlor-benzophenon-oxim bei längerem Kochen mit Natronlauge (CA., MEY., *B.* 25, 3295). Aus o-Jod-benzophenon beim Behandeln mit Hydroxylamin in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur oder aus dem Oxim beim Erwärmen mit Natronlauge (WACHTER, *B.* 26, 1745). Aus o-Nitro-benzophenon-oxim beim Kochen mit Natronlauge (MEY., *B.* 26, 1251). Aus höherschmelzendem 2-Amino-benzophenon-oxim (Bd. XIV, S. 77) durch Diazotierung in verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur und Erhitzen des Reaktionsgemisches (v. MEYENBURG, *B.* 26, 1658). — Riecht eigentümlich süßlich (JAEGER, *Z. Kr.* 44, 56). Nadeln oder Tafeln (aus Äther oder Alkohol). Rhombisch bipyramidal (J.; vgl.

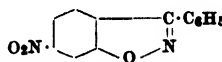
*Groth, Ch. Kr.* 5, 603). F: 82,5° (Mo.), 83—84° (Ca., MEY., *B.* 25, 1498; H. F.; v. M.), 84° (J.). Siedet bei 331—336° unter geringer Zersetzung (Ca., MEY., *B.* 25, 3294).  $D_{20}^{25}$ : 1,295 (J.). Unlöslich in Alkalilauge und Salzsäure (H. F.; Mo.). — Ist gegen rauchende Salzsäure bei 200° beständig (Ca., MEY., *B.* 25, 3296). Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol  $\alpha$ -Amino-2-oxy-diphenylmethan (COHN, *M.* 15, 655). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 140—160° 2-Oxy-benzophenon (Co., *M.* 17, 102). Gibt mit eiskalter rauchender Salpetersäure 5,7-Dinitro-3-phenyl-indoxazen (Ca., MEY., *B.* 25, 3296). Bei gelindem Erwärmen mit ca. 40%  $SO_3$  enthaltender Schwefelsäure entsteht [3-Phenyl-indoxazen]-disulfonsäure-(x,x) (Syst. No. 4333) (Co., *M.* 15, 645).

**3-[4-Brom-phenyl]-indoxazen**  $C_{13}H_9ONBr$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,4-Dibrom-benzophenon-oxim beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr (HEIDENREICH, *B.* 27, 1454). — Nadeln. F: 132—133°.

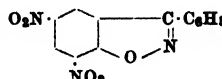


**x,x-Dibrom-3-phenyl-indoxazen**  $C_{13}H_7ONBr_2$ . *B.* Wurde einmal aus 3-Phenyl-indoxazen und Brom erhalten (COHN, *M.* 15, 651). — Nadeln. F: 148—149°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Eisessig. — Ist gegen Kochen mit Natriumäthylat-Lösung beständig.

**6-Nitro-3-phenyl-indoxazen**  $C_{13}H_9O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-benzophenon beim Kochen mit salzsaurom Hydroxylamin und Natronlauge oder aus dem Oxim beim Kochen mit Natronlauge (WILLGERODT, GARTNER, *B.* 41, 2819). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

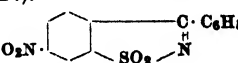


**5,7-Dinitro-3-phenyl-indoxazen**  $C_{13}H_7O_5N_5$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446 [1926], 215 Anm. 1. — *B.* Beim Eintragen von 3-Phenyl-indoxazen in eiskalte, rauchende Salpetersäure (CATHART, V. MEYER, *B.* 25, 3296). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239—241° (C., M.).

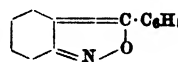


**3-Phenyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd**, „Phenylbenzalsultim“  $C_{12}H_9O_2NS$  =  $C_6H_5\text{--}\langle\text{C}(\text{C}_6H_5)\text{--}\rangle\text{N}$ . *B.* Aus Benzophenon-sulfonsäure-(2)-chlorid in Äther beim Einleiten von Ammoniak (REMSEN, SAUNDERS, *Am.* 17, 358; vgl. NORRIS, *Am.* 24, 471). Aus Pseudo-saccharinchlorid (S. 39) beim Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid in der Kälte (FRITSCH, *B.* 29, 2295). — Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 163° (unkorr.) (R., S.), 164° (F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (R., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenylbenzylsultam (S. 83) (F.).

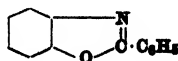
**6-Nitro-3-phenyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd**  $C_{13}H_9O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzophenon-sulfon-säure-(2)-chlorid beim Erwärmen mit konz. Ammoniak im Rohr auf dem Wasserbad (HOLLIS, *Am.* 23, 251; vgl. NORRIS, *Am.* 24, 487). — Hellgrüne Körner. F: 234° (unkorr.) (H.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° das Ammoniumsalz der 4-Nitro-benzophenon-sulfonsäure-(2) (H.). Wird bei langem Erhitzen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad zersetzt (H.).



**2. 3-Phenyl- $\beta,\gamma$ -benzisoxazol, 3-Phenyl-anthranil**  $C_{13}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Phenyl-[2-nitro-phenyl]-methan beim Erhitzen für sich oder in flüssigem Paraffin auf etwa 300° (KLEGL, *B.* 42, 593). Aus 2-Nitro-benzaldehyd beim Behandeln mit Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure (K., *B.* 41, 1849). Aus 2-Nitro-benzophenon durch Reduktion mit Zinn in heißem Eisessig (BAMBERGER, LINDBERG, *B.* 42, 1723; vgl. a. B., ELGER, *B.* 36, 1615). Aus 2-Amino-benzophenon beim Behandeln mit schwefelsaurer Sulfomopersäure-Lösung (B., L.). — Charakteristisch riechende, gelbe Prismen (aus Petrol-äther). F: 52—53° (B., L.). Verflüchtigt sich allmählich mit Wasserdampf (B., L.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Ligroin, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (B., L.). — Liefert beim Erhitzen in flüssigem Paraffin auf 280—300° Acridon (K., *B.* 42, 593; B., L.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei —15° erhält man geringe Mengen der entsprechenden, nicht näher beschriebenen Diazoverbindung und als Hauptprodukt Acridon (B., *B.* 42, 1710, 1716, 1721). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (B., L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (B., L.).



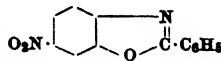
**3. O,N-Benzenyl-[2-amino-phenol], 2-Phenyl-benzoxazol**  $C_{13}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäure-[2-nitro-phenyl]-ester durch Erwärmen mit Zinn und starker Salzsäure auf dem Wasser-



bad und Aufspalten der entstandenen Zinnverbindung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte (HÜBNER, A. 210, 384; vgl. BÖTTCHER, B. 16, 631; EINHORN, A. 311, 39; vgl. a. H., A. 208, 290). Aus 2-Amino-phenol durch Kochen mit Benzaldehyd (WHEELER, Am. 17, 400), durch schwaches Erwärmen mit Benzoylchlorid und Destillieren des Reaktionsprodukts (LADENBURG, B. 9, 1526), durch längeres Erhitzen des salzsauren Salzes mit Benzoylchlorid (H., A. 210, 385; vgl. a. H., MORSE, B. 7, 1319; H., A. 208, 290), durch Destillieren mit Benzamid (WH.), durch Erwärmen mit Benziminomethyläther auf dem Wasserbad (WH., Am. 17, 399), durch Destillieren mit Benzonitril (WH.), durch Erhitzen mit Benzanilid im Rohr auf 250° und Destillieren des Reaktionsprodukts (WH.), in geringer Menge beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und nachfolgendem Destillieren (L., B. 9, 1527). Aus 2-Benzamino-phenol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (H., A. 210, 385, 388). Entsteht neben anderen Produkten aus [2-Benzoyloxy-phenyl]-urethan beim Destillieren im Vakuum (RANSOM, B. 31, 1063; Am. 23, 19). Aus 3-Benzoyl-benzoxazol (Syst. No. 4278) bei der Vakuumdestillation (R., B. 31, 1065; vgl. R., B. 31, 1268). Entsteht auch beim Erhitzen von Benzoxazol-thion (Syst. No. 4278) mit Benzoylchlorid und Behandeln des öligen Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (KALCKHOFF, B. 16, 1828).

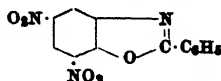
Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus verd. Salzsäure oder aus verd. Schwefelsäure). Zeigt beim Erhitzen einen angenehmen Geruch. F: 101–102° (RANSOM, B. 31, 1063; Am. 23, 19), 103° (HÜBNER, MORSE, B. 7, 1319; H., A. 210, 385; LADENBURG, B. 9, 1526; WHEELER, Am. 17, 399). Kp: 314–317° (L.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (WH.). Leicht löslich in Eisessig, Petroläther und Chloroform (H., A. 210, 385), in Alkohol (H., A. 210, 385; L.; R.), löslich in kaltem Äther (R.), in Benzol (H., A. 210, 385; R.), schwer löslich in Ligroin (R.), etwas löslich in siedendem Wasser (H., A. 210, 385; R.), unlöslich in kaltem Wasser (L.). Leicht löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure (WH.; H., A. 210, 385; R.), schwer in verd. Schwefelsäure (L.; R.), unlöslich in Alkaliläugen (BÖTTCHER, B. 16, 631) und in Soda-Lösung (L.). Zeigt schwach basische Eigenschaften (L.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° in Benzoesäure und 2-Amino-phenol gespalten (L.). Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure 2-Benzamino-phenol (B., B. 16, 631; vgl. dazu EINHORN, A. 311, 40). Wird durch verd. Schwefelsäure beim Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 120° nicht verändert (L.). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure tritt eine Nitrogruppe in den Benzoxazolkern ein (O. FISCHER, J. pr. [2] 73, 437, 438; vgl. H.; M.). Reagiert auch bei 240° nicht mit Äthyljodid oder Amyljodid (H., A. 210, 385). —  $C_{12}H_9ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser rasch zersetzt (WH.). —  $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser zerlegt (L.). — Pikrat  $C_{12}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (F.).

**6-Nitro-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{12}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEMPER, LICHENSTADT, A. 400 [1913], 313, 331, 332. — B. Aus 2-Phenyl-benzoxazol bei Einw. von rauchender Salpetersäure (O. FISCHER, RÖMER, J. pr. [2] 73, 437; vgl. HÜBNER, MORSE, B. 7, 1320). — Gelbe Nadeln. F: 173° (F., R.; H., M.). Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., M.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 138–140° unter Bildung von Benzoesäure gespalten (F., R.).

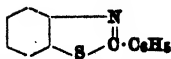


**2-[3-Nitro-phenyl]-benzoxazol**  $C_{12}H_9O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 2-Amino-phenol beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge 3-Nitro-benzoylchlorid (RANSOM, Am. 23, 24). Entsteht neben anderen Produkten durch Erhitzen von [2-(3-Nitro-benzoyloxy)-phenyl]-urethan auf 250–280° und nachfolgende Vakuumdestillation (R., Am. 23, 23). — Graugelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 207°. Löslich in Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton und den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Essigsäure. Löslich in konz. Salzsäure, wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefällt.

**5,7-Dinitro-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{12}H_7O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4,6-Dinitro-2-amino-phenol beim Kochen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (KYM, B. 52, 1430). Aus [4,6-Dinitro-2-amino-phenyl]-benzoat bei Einw. höchst konzentrierter Salpetersäure (HÜBNER, A. 210, 394). Aus 4,6-Dinitro-2-benzamino-phenol beim Erhitzen mit Phosphoroxylchlorid im Rohr auf 130° (H.) oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (K.). — Blättchen (aus Benzol oder Chloroform). F: 218–219° (H.), 224–225° (K.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Ligroin und Benzol, sehr schwer in Alkohol (H.). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure Benzoesäure und 2,4,6-Triamino-phenol; bei Einw. von Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure bei Zimmertemperatur entsteht in geringer Menge 5,7-Diamino-2-phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4368) (K.). Wird durch Alkaliläugen nicht verändert (H.).

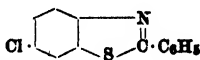


**S.N.-Benzsnyl-[2-amino-thiophenol], 2-Phenyl-benzthiazol**  $C_{13}H_9NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Benzalanilin beim Erhitzen mit Schwefel (BAYER & Co., D. R. P. 51172; *Frdl.* 2, 301). Aus Benz-anilid bei längerem Kochen mit  $\frac{1}{2}$  Tl. Schwefel (A. W. HOFMANN, B. 12, 2360; 13, 1223; NÄGELI, Bl. [3] 11, 894). Aus Thiobenzanilid bei der trocknen Destillation (JACOBSON, B. 10, 1070; vgl. LEO, B. 10, 2135) oder beim Behandeln mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (J., B. 10, 1068). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzoylchlorid auf 250—300° (H., B. 13, 17). Aus 1 Mol Benzylanilin beim Erhitzen mit 1 Mol Schwefel auf 250—260° (WALLACH, A. 259, 301; vgl. AGFA, D. R. P. 55222; *Frdl.* 2, 302). Aus 2-Amino-thiophenol beim Behandeln mit Benzotrithlorid (H., B. 12, 2365), beim Kochen mit Benzaldehyd (H., B. 13, 1236), beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (H., B. 12, 2365) oder mit Benzonitril im Rohr auf 180° (H., B. 13, 1238). Aus S.N.-Dibenzoyl-[2-amino-thiophenol] beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge (REISSERT, B. 38, 3434). Aus  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin beim Erhitzen mit Schwefel auf 280° (VOSWINCKEL, B. 36, 1946). Entsteht neben anderen Produkten beim Schütteln von Benzthiazol mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (R., B. 38, 3432).

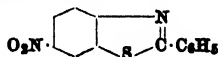


Nadeln (aus Alkohol). Zeigt, besonders beim Erwärmen, einen charakteristischen Geruch nach Teerosen und Geranien. F: 112—113° (BAYER & Co., D. R. P. 51172; *Frdl.* 2, 301), 113° (NÄGELI, Bl. [3] 11, 894), 114° (JACOBSON, B. 12, 1069), 115° (A. W. HOFMANN, B. 12, 2360). Ist oberhalb 360° unverändert destillierbar (HOFMANN, B. 12, 2360; N.). Löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff; löslich in konz. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure (H., B. 12, 2360). — Ist gegen konz. Salzsäure beim Erhitzen im Rohr auf 200° beständig (H., B. 12, 2362). Wird von rauchender Salpetersäure nicht verändert (H., B. 13, 1223 Anm. 1). Liefert beim Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol Salpetersäure in konz. Schwefelsäure auf 90—95° fast ausschließlich 6-Nitro-2-phenyl-benzthiazol (N.; vgl. H., B. 13, 1223 Anm. 1; MYLIUS, Dissert. [Berlin 1883], S. 50). Über die Einw. von 2 Mol Salpetersäure auf 2-Phenyl-benzthiazol in konz. Schwefelsäure bei 50—60° und Reduktion der entstandenen Dinitro-phenylbenzthiazole zu den entsprechenden Diamino-Verbindungen vgl. OEHLER, D. R. P. 50486; *Frdl.* 2, 303; REMY, ERHART & Co., D. R. P. 54921; *Frdl.* 2, 305. Gibt bei der Alkalischmelze 2-Amino-thiophenol und Benzoessäure (H., B. 12, 2363). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 185° entsteht 6-Chlor-2-phenyl-benzthiazol (H., B. 13, 1224 Anm.; vgl. BOGERT, CORBITT, *Am. Soc.* 48 [1926], 783). —  $C_{13}H_9NS + HCl + AuCl_3$ . Nadeln (J., B. 10, 1069; vgl. H., B. 12, 2361).

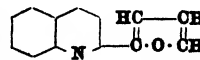
**6-Chlor-2-phenyl-benzthiazol**  $C_{13}H_8NSCl$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BOGERT, CORBITT, *Am. Soc.* 48 [1926], 783. — B. Aus 2-Phenyl-benzthiazol beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 185° (A. W. HOFMANN, B. 13, 1224 Anm.). — F: 156,7° (korr.) (B., C.).



**6-Nitro-2-phenyl-benzthiazol**  $C_{13}H_8O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Nitro-2-amino-thiophenol beim Behandeln mit Benzoylchlorid (MYLIUS, Dissert. [Berlin 1883], S. 49). Aus 2-Phenyl-benzthiazol bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unter allmählichem Erwärmen auf 90—95° (A. W. HOFMANN, B. 13, 1223 Anm. 1; NÄGELI, Bl. [3] 11, 894). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 188° (H.; N.), 192° (M.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (N.; M.). — Überführung in Azofarbstoffe durch Reduktion, Diazotieren und Kuppeln mit Naphthylamin- und Naphthol-sulfonsäuren: REMY, ERHART & Co., D. R. P. 57557; *Frdl.* 3, 750.

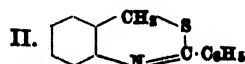
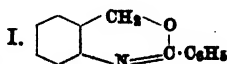


**4. 2- $\alpha$ -Furyl-chinolin**  $C_{14}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der trocknen Destillation von 2- $\alpha$ -Furyl-cinchoninsäure (DOEBNER, A. 242, 287). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Siedet oberhalb 300°. Der Dampf besitzt einen zimmtartigen Geruch. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. —  $C_{14}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Nadeln. Löst sich in heißem Wasser unter Zersetzung. —  $2C_{14}H_{11}ON + H_2Cr_2O_7$ . Orangefarbene Nadeln. Löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 100°. —  $2C_{14}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Wasser und Äther.



## 2. Stammkerne $C_{14}H_{11}ON$ .

1. **2-Phenyl-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{14}H_{11}ON$ , Formel I.



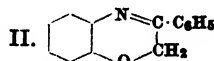
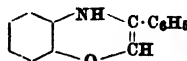
2-Phenyl-4.5-benzo-1.3-thiazin

$C_{14}H_{11}NS$ , Formel II. B. Aus 2-Benzamino-benzylchlorid beim Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid auf 140—150° (GABRIEL, POSNER, B. 27, 3523). Aus dem Hydrobromid des

2-Amino-benzylbromids beim Erhitzen mit Thiobenzamid auf 160° (G., P.). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 55—58°. Ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. Zeigt schwach basische Eigenschaften. — Pikrat. Nadeln. F: 176—177°.

2. 3-Phenyl-[benzo-1.4-oxazin]

$C_{14}H_{11}ON$ , Formel I bzw. II. B. Aus [2-Nitrophenyl]-phenacyl-äther beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (LELLMANN, DONNER, B. 23, 173). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). F: 102—103°. Zeigt beim Schmelzen einen orangenartigen Geruch. Ist teilweise unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol und Ligroin, schwerer löslich in heißem Wasser. Löst sich in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen der Lösungen in Gelb übergeht. —  $2C_{14}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln. Ist beim Erhitzen auf 100° beständig, wird durch Wasser zersetzt.

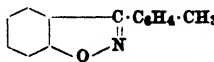


3-Phenyl-[benzo-1.4-thiasin]  $C_{14}H_{11}NS$  =  $C_6H_5$  bzw. desmotope

Form. B. Aus 2-Amino-thiophenol beim Behandeln mit  $\omega$ -Brom-acetophenon unter Kühlung (UNGER, B. 30, 609). Wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Epichlorhydrin gereinigt (U., GRAFF, B. 30, 2396). — Hellgelbe Würfel (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 233° (U.; U., G.; vgl. dagegen ZINCKE, A. 416, 109 Anm. 2). Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Kalilauge und Salzsäure (U.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° entstehen Anilin, Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich Äthylbenzol.

3. 3-p-Tolyl- $\alpha\beta$ -benzisoxazol, 3-p-Tolyl-indoxazen

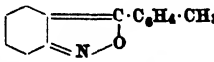
$C_{14}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2'-Brom-4-methylbenzophenon-oxim beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (HEIDENREICH, B. 27, 1453). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Siedet bei 344—346° unter geringer Zersetzung.



$\alpha\alpha$ -Dinitro-[3-p-tolyl- $\alpha\beta$ -benzisoxazol],  $\alpha\alpha$ -Dinitro-[3-p-tolyl-indoxazen]  $C_{14}H_9O_2N_3$  =  $(O_2N)_2C_{14}H_9ON$ . B. Aus 3-p-Tolyl-indoxazen bei Einw. von eisgekühlter, rauchender Salpetersäure (HEIDENREICH, B. 27, 1453). — Krystalle (aus Eisessig). F: 187° bis 188°.

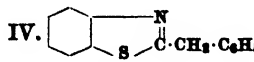
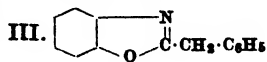
4. 3-p-Tolyl- $\beta\gamma$ -benzisoxazol, 3-p-Tolyl-anthranil

$C_{14}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus o-Nitro-benzaldehyd und Toluol in Gegenwart von Schwefelsäure (KLEGL, B. 41, 1845). Aus 2'-Nitro-4-methylbenzophenon durch vorsichtige Reduktion mit Zinn und Eisessig; Reinigung über das Quecksilberchlorid-Doppelsalz (K., B. 41, 1848). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 95,5° (K., B. 41, 1849). Ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Alkohol sehr leicht löslich (K., B. 41, 1849). — Liefert 3-Methyl-acridon beim Erhitzen in flüssigem Paraffin auf höhere Temperatur (K., B. 42, 593). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in der Kälte erhält man geringe Mengen der entsprechenden, nicht näher beschriebenen Diazoverbindung und 3-Methyl-acridon (BAMBERGER, B. 42, 1711, 1717, 1719). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 2'-Nitro-4-methylbenzophenon; bei längerer Einw. des Oxydationsmittels entsteht 4-[2-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (K., B. 41, 1846). Bei der Reduktion erhält man 2'-Amino-4-methylbenzophenon (K., B. 41, 1846). —  $C_{14}H_{11}ON + HgCl_2$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) (K., B. 41, 1849).



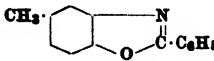
5. 2-Benzyl-benzoxazol  $C_{14}H_{11}ON$ , Formel III.

2-Benzyl-benzthiazol  $C_{14}H_{11}NS$ , Formel IV. B. Das Hydrochlorid entsteht durch Erwärmen von 2-Amino-thiophenol mit Phenylessigsäurechlorid und nachfolgende Destillation (A. W. HOFMANN, B. 13, 1234). — Aromatisch riechendes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Beim Schmelzen mit Alkali werden 2-Amino-thiophenol und Phenylessigsäure zurückgebildet. — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. —  $2C_{14}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$ . Gelbe Nadeln.



6. O-N-Benzenyl-[6-amino-p-kresol], 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol  $C_{14}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B.

Aus 6-Oxy-3-methylbenzophenon-oxim bei der Destillation, bei Einw. von Eisessig + Essigsäureanhydrid + Chlorwasserstoff, beim Erhitzen mit Phosphor-





pentoxyd auf 98—99° oder mit entwässertem Kupfersulfat auf 140° (AUWERS, CZERNY, B. 31, 2693, 2694, 2698). Aus 2-Benzamino-p-kresol bei kurzem Kochen für sich (Av., Cz., B. 31, 2696) oder beim Behandeln mit Acetylchlorid und Pyridin unter Eiskühlung (Av., EISENLOHR, A. 369, 225). Aus O.N-Dibenzoyl-[2-amino-p-kresol] bei kurzem Kochen (Av., Cz., B. 31, 2696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (Av., Cz.; Av., Er.). Leicht löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig; unlöslich in Alkalilauge (Av., Cz.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° in 2-Amino-p-kresol und Benzoessäure gespalten (Av., Cz.). Ist gegen siedende Natronlauge beständig.

7. **O.N-Benzenyl-[6-amino-m-kresol], 6-Methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}ON$ , Formel I.

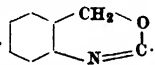
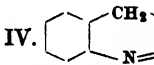
**S.N-Benzenyl-[6-amino-thio-m-kresol], 6-Methyl-2-phenyl-benzthiazol**  $C_{14}H_{11}NS$ , Formel II.

B. Aus Thiobenz-p-toluidid durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in Natronlauge (PFITZINGER, GATTERMANN, B. 22, 1065). Aus 3-Jod-4-amino-toluol beim Erhitzen mit Kaliumthiobenzoat auf 240—250° (WHEELER, LIDDLE, Am. 42, 448). Aus 6-Amino-thio-m-kresol beim Behandeln mit Benzoylchlorid (HESS, B. 14, 493). Aus 6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol beim Einleiten von nitrosen Gasen in die siedende alkoholische Lösung (G., B. 22, 424). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus verd. Salzsäure). F: 122—123° (Pf., G.), 123—124° (WH., L.), 125° (H.). — Spaltet sich in der Kalischmelze in 6-Amino-thio-m-kresol und Benzoessäure (Pf., G.). — Hydrochlorid. Tafeln. Schwer löslich in Salzsäure; wird durch Wasser zersetzt (H.). —  $2C_{14}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (H.; WH., L.).

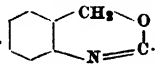
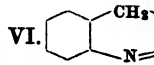
3. **Stammkerne**  $C_{15}H_{13}ON$ .

1. **3.5-Diphenyl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_{15}H_{13}ON$  =  $H_3C-C \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ -[ $\alpha$ -Chlor-benzyl]-acetophenon beim Erwärmen mit 1,5 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid und 1,5 Mol Natriumcarbonat in verd. Alkohol (RUPE, SCHNEIDER, B. 28, 965). Entsteht neben anderen Produkten aus Benzalacetophenon bei der Einw. von Hydroxylamin (CLAUS, J. pr. [2] 54, 408; vgl. HENRICH, A. 351, 179<sup>1</sup>). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 73° (R., SCH.; CL.), 75° (H.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Äther und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Ligroin (H.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 3.5-Diphenyl-isoxazol (CL.). Ist gegen siedende verdünnte Säuren beständig (R., SCH.).

2. **2-o-Tolyl-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{15}H_{13}ON$ , Formel III.

**2-o-Tolyl-4.5-benzo-1.3-thiazin**  $C_{15}H_{13}NS$ , Formel IV. B. III.  IV.  Aus 2-Amino-benzylbromid beim Erhitzen mit Thio-o-toluylsäure-amid auf 140° (KIPPENBERG, B. 30, 1142). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 54,5—56°.

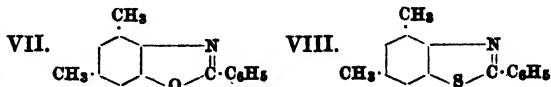
3. **2-p-Tolyl-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{15}H_{13}ON$ , Formel V.

**2-p-Tolyl-4.5-benzo-1.3-thiazin**  $C_{15}H_{13}NS$ , Formel VI. B. Aus V.  VI.  Aus 2-Amino-benzylchlorid beim Erhitzen mit Thio-p-toluylsäure-amid auf 180° (KIPPENBERG, B. 30, 1141). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Salzsäure. — Pikrat  $C_{15}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$ . Orangefarbene Nadeln. F: 156—157°.

4. **4.6-Dimethyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{13}ON$ , Formel VII.

**4.6-Dimethyl-2-phenyl-benzthiazol**  $C_{15}H_{13}NS$ , Formel VIII. B.

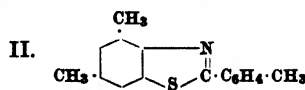
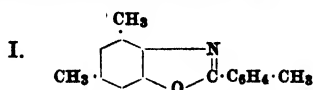
Aus Thiobenz-asymm.-m-xylylid durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in verd. Kalilauge (GUDEMAN, B. 21, 2552). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. Empfindlich gegen Luft. —  $C_{15}H_{13}NS + HCl$ . —  $2C_{15}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$ .



<sup>1</sup>) Zu dieser Reaktion vgl. v. AUWERS, MÜLLER, J. pr. [2] 137 [1933], 57, 102.

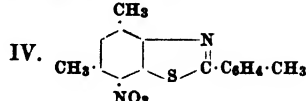
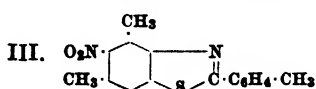
#### 4. 4.6-Dimethyl-2-m-tolyl-benzoxazol $C_{18}H_{18}ON$ , Formel I.

**4.6-Dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol**  $C_{18}H_{18}NS$ , Formel II. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-2-[6-amino-3-methyl-phenyl]-benzthiazol beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol



(SCHULTZ, TICHOMIROFF, *J. pr.* [2] 65, 152). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). *F*: 74,5°. Ist destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure zwei Nitroverbindungen.

**5(oder 7)-Nitro-4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol**  $C_{18}H_{16}O_2N_2S$ , Formel III oder IV. *B.* Entsteht neben *x*-Nitro-[4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol] (s. u.) beim Erwärmen von 4.6-Dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure



(SCHULTZ, TICHOMIROFF, *J. pr.* [2] 65, 153). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F*: 152°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in konz. Säuren. Zeigt basische Eigenschaften. — Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 5(oder 7)-Amino-4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol (Syst. No. 4345).

***x*-Nitro-[4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol]**  $C_{18}H_{16}O_2N_2S = O_2N \cdot C_{18}H_{14}NS$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner aus Nitro-isodehydro-thio-m-xylydin (Syst. No. 4345) durch Diazotieren und Kochen der Diazonium-Verbindung mit Alkohol (SCHULTZ, TICHOMIROFF, *J. pr.* [2] 65, 158). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F*: 146° (SCH., T., *J. pr.* [2] 65, 154). Löslich in Alkohol. Zeigt schwach basische Eigenschaften. — Liefert beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure *x*-Amino-[4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol] (Syst. No. 4345).

#### 5. 5-p-Tolyl-3-benzyl- $\Delta^2$ -isoxazolin $C_{17}H_{17}ON = \frac{H_2C - C \cdot CH_3 \cdot C_6H_5}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot O \cdot N}$

Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Benzyl-[4-methyl-styryl]-keton, Bd. VII, S. 493.

### L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}ON$ .

#### 1. Stammkerne $C_{18}H_{11}ON$ .

##### 1. 3.5-Diphenyl-isoxazol $C_{18}H_{11}ON = \frac{HC - C \cdot C_6H_5}{C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N}$ . *B.* Beim Erwärmen

von  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-acetophenon mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 2540). Aus Phenyl-benzoyl-acetylen beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* 137, 796; *Bl.* [3] 31, 347). Beim Kochen von Dibenzoylmethan mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (J. WISLICENUS, *A.* 308, 248; POSNER, *B.* 34, 3985). Bei der Oxydation sowohl der niedrigschmelzenden als auch der hochschmelzenden Form des Oxims des  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-propiophenons (Bd. XV, S. 47) mit Chromsäure oder beim Erhitzen der hochschmelzenden Form mit Salzsäure oder Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 54, 410). Entsteht auch bei der Oxydation von 3.5-Diphenyl- $\Delta^2$ -isoxazolin (S. 76) mit Chromsäure in Eisessig (CL.). — Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F*: 141° (G.; W.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Benzol, unlöslich in Wasser, Alkaliläugen, verd. Säuren und konz. Salzsäure (G.; W.; M., B.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° entsteht Benzoesäure (W.).

##### 5-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-isoxazol $C_{18}H_{10}O_2N_2 = \frac{HC - C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}{C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N}$ . *B.*

Beim Kochen von 4-Nitro-dibenzoylmethan mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (WIELAND, *B.* 87, 1151). — Gelbglänzende Blättchen (aus Eisessig). *F*: 221°. Schwer löslich; unlöslich in Säuren und Alkaliläugen.

**4-Nitro-5-phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-isoxazol**  $C_{15}H_9O_4N_3 =$   
 $O_2N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Bis- $[\beta$ -nitro- $\alpha$ -oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -(4-nitro-phenyl)-propyl]-äther (Bd. VII, S. 772) beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig oder beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure (WIELAND, A. 328, 224). — Grünstichige Blättchen (aus Eisessig). F: 199°. Kaum löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Petroläther, leicht in heißem Benzol und Eisessig; unlöslich in Alkalilauge. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Benzoesäure und das Oxim des 4- $\omega$ -Dinitro-acetophenons. Bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure entsteht 4-Amino-5-phenyl-3-[4-amino-phenyl]-isoxazol.

**2. 2,4-Diphenyl-oxazol**  $C_{15}H_{11}ON =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \equiv N \\ | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Brom-acetophenon mit Benzamid auf 140—150° (BLÜMLEIN, B. 17, 2580; LEWY, B. 20, 2579). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102,5—103,5° (B.; L.). Kp: 338—340° (B.; L.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol (L.). —  $C_{15}H_{11}ON + HCl$ . Nadeln (L.).

**2,4-Diphenyl-thiazol**  $C_{15}H_{11}NS =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \equiv N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Bei gelindem Erwärmen von Thiobenzamid mit  $\omega$ -Brom-acetophenon und etwas Alkohol (HUBACHER, A. 259, 237). — Blättchen (aus Alkohol). F: 92—93°. Siedet oberhalb 360°. Sehr schwache Base. Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in Säuren.

**2,4-Diphenyl-selenazol**  $C_{15}H_{11}NSe =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \equiv N \\ | \\ HC \cdot Se \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Selenobenzamid in Gegenwart von etwas Alkohol (G. HOFMANN, A. 250, 317). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sehr schwache Base. —  $2C_{15}H_{11}NSe + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallinischer, blaßgelber Niederschlag.

**3. 2,5-Diphenyl-oxazol**  $C_{15}H_{11}ON =$   

$$\begin{array}{c} HC \equiv N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Durch Behandeln von Phenylacetaldehyd mit Brom in Chloroform unter Kühlung und Erhitzen des entstandenen (nicht beschriebenen) Phenyl-bromacetaldehyds mit Benzamid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, B. 29, 213). Neben inakt. N-Benzal-mandelsäureamid beim Sättigen eines Gemisches von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und inakt. Mandelsäure-nitril in Äther mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (E. F., B. 29, 207). Beim Erhitzen von  $\omega$ -Benzamino-acetophenon mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ROBINSON, Soc. 95, 2169). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73° (R.), 74° (E. F.). Siedet etwas oberhalb 360° (E. F.). Ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig (E. F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Ligroin, sehr schwer in Wasser (E. F.). Die Lösung in Alkohol oder Benzol fluoresciert im Magnesiumlicht violettblau (R.). Ziemlich leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz (E. F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig N-Phenylglyoxyl-benzamid (E. F.); diese Verbindung entsteht auch beim Sättigen der Lösung in Alkohol oder Aceton mit Chlor (MINOVIĆ, B. 29, 2105). Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Natrium und siedendem Alkohol Benzylaminomethyl-phenyl-carbinol (E. F.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 300° entsteht das niedrigerschmelzende 2,4-Diphenyl-imidazol (M.). Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-oxazol (s. u.) (M.; LISTER, ROBINSON, Soc. 101 [1912], 1313). —  $C_{15}H_{11}ON + HCl$ . Nadeln oder Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt bei 160—165° unter Chlorwasserstoff-Entwicklung (E. F.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

**Hydroxymethylat**  $C_{16}H_{15}O_2N =$   

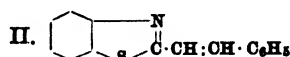
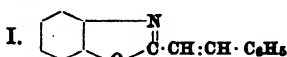
$$\begin{array}{c} HC \equiv N(CH_3) \cdot OH \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 — Jodid  $C_{16}H_{14}ON \cdot I$ . B. Beim Erhitzen von 2,5-Diphenyl-oxazol mit 2 Tln. Methyljodid auf 100° (E. FISCHER, B. 29, 208). Krystalle. F: 201° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser.

**2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-oxazol**  $C_{15}H_{10}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} HC \equiv N \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. LISTER, ROBINSON, Soc. 101 [1912], 1313; MINOVIĆ, NENITZESCU, ANGELESCU, C. 1929 I, 2186. — B. Beim Behandeln von 2,5-Diphenyl-oxazol mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (MINOVIĆ, B. 29, 2106). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 185° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Benzol und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure p-Nitrobenzoesäure.

4. **4.5-Diphenyl-oxazol**  $C_{15}H_{11}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C-N \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{CH}}{C} \end{matrix}$ . B. Beim Eintragen eines Gemisches aus Benzoin und Kaliumcyanid in konz. Schwefelsäure unter Wasserkühlung (JAPP, MURRAY, Soc. 63, 470). — Tafeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 44°.  $Kp_{15}$ : ca. 192° bis 195°. Riecht beim Erwärmen pfefferähnlich. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Wasser; löslich in starken Säuren. —  $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Tiefgelbe Krystalle.

5. **2-Styryl-benzoxazol**  $C_{15}H_{11}ON$ , Formel I.



2-Styryl-benzthiazol

$C_{15}H_{11}NS$ , Formel II. B. Beim Erwärmen von Zimtsäure mit 2-Amino-thiophenol (A. W. HOFMANN, B. 13, 1235). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. Unlöslich in Natronlauge. Löslich in konz. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen 2-Amino-thiophenol und Benzoesäure.

6.  **$\alpha$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-dihylen. Furfurylidenchinaldin**  $C_{15}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Furfurol mit Chinaldin und etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbad (SEPEK, B. 20, 2044). — Nadeln oder Tafeln (aus Ligroin). —  $C_{15}H_{11}ON + HCl$ . Gelbe Nadeln. —  $C_{15}H_{11}ON + H_2SO_4 + H_2O$ . Rote Nadeln (aus Alkohol). —  $C_{15}H_{11}ON + HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser). —  $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_{15}H_{11}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig).



## 2. Stammkerne $C_{16}H_{13}ON$ .

1. **3-Phenyl-5-benzyl-isoxazol**  $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC-C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{N}}{C} \end{matrix}$ . B. Bei längerem Kochen von  $\omega$ -Phenacetyl-acetophenon mit Hydroxylamin-hydrochlorid (BÜLOW, GROTHOWSKY, B. 34, 1484). — Prismen (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2. **5-Phenyl-2-benzyl-oxazol**  $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC-N \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Aus  $\omega$ -Phenacetamino-acetophenon beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (ROBINSON, Soc. 95, 2170). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Pikrat  $C_{16}H_{13}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Blaßgelbe Prismen. F: 103°. Leicht löslich in Alkohol.

3. **2-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol**  $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C-N \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Eintragen eines Gemisches aus Benzoin und Acetonitril in konz. Schwefelsäure (JAPP, MURRAY, Soc. 63, 472). — Tafeln. Riecht beim Erwärmen pfefferartig. F: 28°.  $Kp_{17}$ : 214°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 300° entsteht wenig 2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol. —  $2C_{16}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Tiefgelbe Krystalle.

**2-Methyl-4.5-diphenyl-thiazol**  $C_{16}H_{13}NS = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C-N \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot S \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Aus ms-Brom-desoxybenzoin, Thioacetamid und etwas Alkohol (HUBACHER, A. 259, 244). — Nadeln. F: 51—52°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 96—97°. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

## 3. Stammkerne $C_{17}H_{15}ON$ .

1. **5-Phenyl-3-styryl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_{17}H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C-C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{N}}{C} \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln von Dibenzalacetoxim mit konz. Schwefelsäure (MINUNNI, G. 29 II, 392, 399). — Plättchen (aus Alkohol). F: 110—111°. Unlöslich in Alkalilauge und verd. Mineralsäuren.

2. **2-Äthyl-4.5-diphenyl-oxazol**  $C_{17}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C-N \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Eintragen eines Gemisches aus Benzoin und Propionitril in konz. Schwefelsäure (JAPP, MURRAY, Soc. 63, 473). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 32°.

4. 5-Phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-oxazol  $C_{15}H_{17}ON =$ 

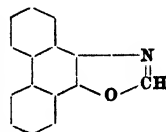
$HC-N$   
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen Cuminol und inakt. Mandelsäure-nitril in Äther mit Chlorwasserstoff (MINOVICI, B. 29, 2101). — Krystalle. F: 50°. Siedet oberhalb 360°. —  $C_{15}H_{17}ON + HCl$ . Prismen. F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

5. 2,5-Oxido-2-tert.-butyl-4,5-diphenyl-pyrrol  $C_{20}H_{21}ON =$ 

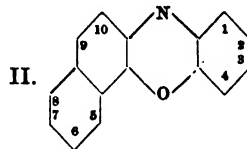
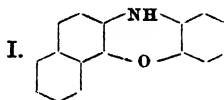
$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} = CH$   
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{O}}{C} \cdot \overset{\overset{||}{O}}{N} \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus  $\beta$ -Trimethylacetyl- $\alpha$ -benzoyl-styrol und alkoh. Ammoniak (JAPP, MAITLAND, Soc. 85, 1511). — Prismen (aus Alkohol). F: 152°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-tert.-Butyl-4,4-diphenyl- $\Delta^2$ -pyrrolon-(5).

M. Stammkerne  $C_nH_{2n-21}ON$ .

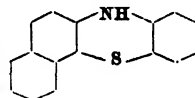
1. O.N-Methenyl-[10-amino-9-oxy-phenanthren], [Phenanthreno-9'10':4,5-oxazol]<sup>2)</sup>, 4,5-Diphenylen-oxazol  $C_{15}H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Phenanthrenchinon-monoxim bei der Einw. von Methyljodid in alkal. Lösung oder besser von Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PSCHORR, BRÜGGEMANN, B. 35, 2744). Beim Erhitzen von 10-Amino-9-oxy-phenanthren-hydrochlorid mit der 20-fachen Menge konz. Ameisensäure im Rohr auf 120° (P., B.). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (korr.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Einw. von verdünnter alkoholischer Salzsäure salzsaures 10-Amino-9-oxy-phenanthren.

2. Stammkerne  $C_{16}H_{11}ON$ .

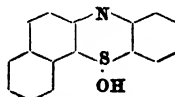
1. 1,2-Benzo-phenoxazin („1,2- $\beta$ -Naphthophenazoxin“, „ $\beta,\alpha$ -Naphthophenazoxin“)  $C_{16}H_{11}ON$ , Formel I. Der entsprechende Oxoniumrest wird von KEHRMANN, B. 40, 2086 als Isonaphthophenazoxonium bezeichnet und nach Formel II beziffert.



1,2-Benzo-phenthiazin, „Thio-phenyl- $\beta$ -naphthylamin“  $C_{16}H_{11}NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei einstündigem Erhitzen von Phenyl- $\beta$ -naphthylamin mit Schwefel auf höchstens 210° (KYM, B. 23, 2466; KEHRMANN, A. 322, 46; KEHRMANN, CHRISTOPOULOS, B. 54 [1921], 653). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (KYM). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Benzol (KYM). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue, auf Zusatz von etwas Salpetersäure eine tiefviolette Färbung (KYM).



1,2-Benzo-phenasthioniumhydroxyd<sup>3)</sup>  $C_{16}H_{11}ONS$ , s. nebenstehende Formel. — Pikrat  $C_{16}H_{10}NS \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3$ . B. Bei der Oxydation von 1,2-Benzo-phenthiazin mit Ferrichlorid in Gegenwart von Pikrinsäure in Alkohol (KEHRMANN, GRESSLY, A. 322, 48). Die Lösung in heißer, sehr verdünnter Salzsäure ist grün, zersetzt sich aber bald. Konz. Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, die auf Zusatz von viel Wasser in Grün übergeht.

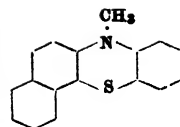


<sup>1)</sup> Dieser Verbindung kommt vielleicht die Konstitution eines Monoimids des  $\beta$ -Trimethylacetyl- $\alpha$ -benzoyl-styrols =  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C : (NH) \cdot C(CH_3)_3$  zu; vgl. Bd. VII, S. 836 Anm. 3.

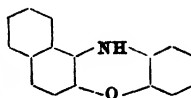
<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>3)</sup> Das zugrunde liegende Kation wird von KEHRMANN, A. 322, 47; B. 54 [1921], 654 als  $\beta$ -Naphthophenasthionium bezeichnet und entsprechend der obigen Formel II beziffert.

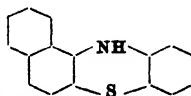
**10 - Methyl - 1.2 - benzo - phenthiazin**  $C_{17}H_{13}NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Benzo-phenthiazin mit Methyljodid in Methanol auf  $150^{\circ}$  (KYM, *B.* 23, 2466). — Gelbgrünliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). *F.*:  $132-133^{\circ}$ . Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in kaltem Eisessig, leicht in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.



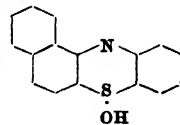
**2. 3.4 - Benzo - phenoxazin** („1.2- $\alpha$ -Naphthophenazoxin“; in Derivaten meist schlechthin „Naphthophenazoxin“ oder „Naphthophenoxazin“<sup>1)</sup>) genannt  $C_{16}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. Der entsprechende Oxoniumrest wird von KEHRMANN, *B.* 38, 3606 als Naphthophenazoxonium<sup>2)</sup> bezeichnet.



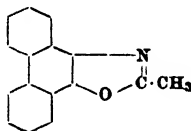
**3.4 - Benzo - phenthiazin**, „Thio - phenyl -  $\alpha$  - naphthylamin“ („Naphthophenthiazin“)  $C_{16}H_{11}NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. allmählichem Erhitzen von Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin mit Schwefel auf  $240^{\circ}$  (KYM, *B.* 23, 2464; KEHRMANN, GRESSLY, MISSLIN, *A.* 322, 44). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*:  $137-138^{\circ}$  (KYM). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (KYM). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver im Rohr auf  $280^{\circ}$  1.2-Benzo-carbazol (KYM). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue, auf Zusatz von etwas Salpetersäure eine weinrote Färbung (KYM).



**3.4 - Benzo - phenasthioniumhydroxyd<sup>3)</sup>**  $C_{16}H_{11}ONS$ , s. nebenstehende Formel. — Pikrat  $C_{16}H_{10}NS \cdot O \cdot C_6H_5O_6N_3$ . *B.* Bei der Oxidation von 3.4-Benzo-phenthiazin mit Ferrichlorid in Gegenwart von Pikrinsäure (KEHRMANN, GRESSLY, MISSLIN, *A.* 322, 44). — Schokoladenbraune Nadeln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Wasserzusatz gelblich wird. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure das entsprechende Chlorid.



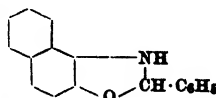
**3. O.N - Äthenyl - [10 - amino - 9 - oxy - phenanthren], 2-Methyl-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol]<sup>4)</sup>**  $C_{16}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von salzsaurem 10-Amino-9-oxy-phenanthren mit der 8-fachen Menge Acetanhydrid, neben 10-Acetamino-9-acetoxy-phenanthren (SCHMIDT, *B.* 35, 3130). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*:  $146-147^{\circ}$ . Löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren mit intensiv blauer Farbe.



### 3. Stammkerne $C_{17}H_{13}ON$ .

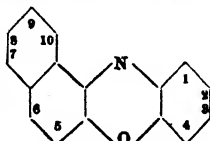
**1. 5 - Phenyl - 2 - styryl - oxazol**  $C_{17}H_{13}ON$  =  $\begin{matrix} HC-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . Die von MINOVICI (*B.* 29, 2102) unter dieser Formel beschriebene Verbindung war ein Gemisch von Diphenyloxazol, Phenylstyryloxazol und Distyryloxazol (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101 [1912], 1303; s. a. FOULDS, ROBINSON, *Soc.* 103 [1913], 1768).

**2. 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-oxazolin]<sup>5)</sup>**  $C_{17}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel.



**2-[2.4-Dinitro-phenyl] - [naphtho-1'.2':4.5-oxazolin]**

$C_{17}H_{11}O_4N_3$  =  $C_{10}H_6 \cdot \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix} \cdot CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 1-Amino-naphthol-(2) in Essigsäure (SACHS, BRUNETTI, *B.* 40, 3234). — *F.*:  $201^{\circ}$  bis  $202^{\circ}$ . Löslich mit blaßgelber Farbe in Pyridin, Aceton, Essigester und Wasser, heißem Eisessig und heißem Benzol, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist farblos.



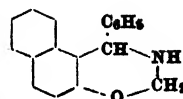
<sup>1)</sup> Die mit Naphthophenazoxin (bzw. -phenoxazin) gebildeten Namen werden nach KEHRMANN, *B.* 30, 2131; 38, 3606 gemäß nebenstehendem Schema beschrift.

<sup>2)</sup> Das zugrunde liegende Kation wird von KEHRMANN, *A.* 322, 44; *B.* 54, 650 als  $\alpha$ -Naphthophenasthionium bezeichnet und gemäß Anm. 1 beschrift.

<sup>3)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**4. 4-Phenyl-[naphtho-1'2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>** („Phenylnaphthoisoxazin“)  $C_{19}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel.

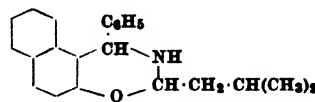
B. Beim Kochen von Lösungen der Verbindung  $C_{19}H_{15}O_2N$  (s. beim inakt. 1-[ $\alpha$ -Amino-benzyl]-naphthol-(2), Bd. XIII, S. 729) in Alkohol, Benzol oder Essigester (BETTI, FOÄ, G. 33 I, 29). — Krystallinisches Pulver (aus Essigester). F: 214°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid eine rotviolette Färbung.



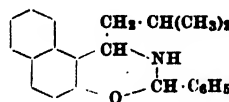
**N-Acetylderivat**  $C_{20}H_{17}O_2N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit überschüssigem Acetanhydrid (BETTI, FOÄ, G. 33 I, 30). — Gelbliches Krystallpulver (aus Ligroin). F: 142°.

**5. Stammkerne  $C_{22}H_{23}ON$ .****1. 2-Isobutyl-4-phenyl-[naphtho-1'2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>** („2-Isobutyl-4-phenyl-naphthoisoxazin“)  $C_{22}H_{23}ON$ , s. nebenstehende Formel.

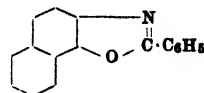
B. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf äquimolekulare Mengen von  $\beta$ -Naphthol, Isovaleraldehyd und Benzaldehyd (BETTI, G. 33 I, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Die Lösung in Benzol gibt mit äther. Ferrichlorid-Lösung beim Erwärmen eine rotbraune Färbung.

**2. 4-Isobutyl-2-phenyl-[naphtho-1'2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>** („4-Isobutyl-2-phenyl-naphthoisoxazin“)  $C_{22}H_{23}ON$ , s. nebenstehende Formel.

B. Aus inakt. 1-[ $\alpha$ -Amino-benzyl]-naphthol-(2) und Isovaleraldehyd in warmem Alkohol (BETTI, G. 33 I, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Die Lösung in Benzol gibt mit äther. Ferrichlorid-Lösung eine violette Färbung.

**N. Stammkerne  $C_nH_{2n-23}ON$ .****1. Stammkerne  $C_{17}H_{11}ON$ .****1. O.N-Benzenyl-[2-amino-naphthol-(1)], 2-Phenyl-[naphtho-2'1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel.

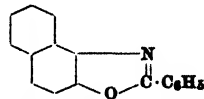
B. Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht aus dem Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (WORMS, B. 15, 1816). — Nadeln (durch Sublimation). F: 122°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Petroläther. — Zinnchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Petroläther). Färbt sich an der Luft rötlich.

**O.N-Benzenyl-[2-amino-thionaphthol-(1)], 2-Phenyl-[naphtho-2'1':4.5-thiazol]<sup>1)</sup>**

$C_{17}H_{11}NS = C_{10}H_6 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Benzyl- $\beta$ -naphthylamin (AGFA, D. R. P. 55878; Frdl. 2, 303) oder Benzoyl- $\beta$ -naphthylamin (A. W. HOFMANN, B. 20, 1803) mit Schwefel. — Nadeln. F: 107° (H.), 107–108° (AGFA). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure eine bei 202–203° schmelzende Mononitroverbindung (AGFA). — Die alkoh. Lösung fluoresciert grün (H.). —  $2C_{17}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$ . Schwer löslich.

**2. O.N-Benzenyl-[1-amino-naphthol-(2)], 2-Phenyl-[naphtho-1'2':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel.

B. Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht aus dem Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (WORMS, B. 15, 1817; vgl. BÖTTCHER, B. 16, 1936). Beim Sublimieren von 1-Benzamino-naphthol-(2) (B.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 120° (W.), 136° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; löst sich in starken Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt, unlöslich in Alkalilösungen (B.). Die Lösungen fluorescieren blau (B.). — Bleibt beim Erhitzen mit rauchender alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 145° unverändert, zersetzt sich aber bei längerem Erhitzen mit wäBrig-alkoholischer Salzsäure auf 190° in 1-Amino-naphthol-(2) und Benzoesäure (B.). —  $C_{17}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt (B.).

**O.N-Benzenyl-[1-amino-thionaphthol-(2)], 2-Phenyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol]<sup>1)</sup>**

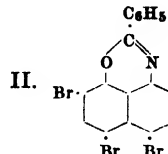
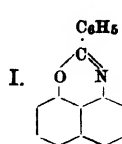
$C_{17}H_{11}NS = C_{10}H_6 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin mit Schwefel

<sup>1)</sup> Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

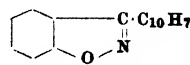
(A. W. HOFMANN, *B.* 20, 1798). Bei der Oxydation von Thiobenzoessäure- $\alpha$ -naphthylamid mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (JACOBSON, *B.* 20, 1898). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102,5—103° (J.). Ist bei hoher Temperatur unersetzt flüchtig (H.). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, löslich in Eisessig (J.; H.); löslich in konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar (H.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 190—200° 1-Amino-thionaphthol-(2) (J.). — Pikrat. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131° (J.).

3. *O.N*-Benzenyl-[8-amino-naphthol-(1)]  
 $C_{17}H_{11}ON$ , Formel I.

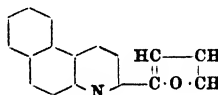
*O.N*-Benzenyl-[2.4.5-tribrom-8-amino-naphthol-(1)] („Tribrom-phenyl-naphthoperioxazol“)  $C_{17}H_8ONBr_3$ , Formel II. *B.* Aus 8-Benzamino-naphthol-(1) und Brom in Eisessig (FICHTER, GAGEUR, *B.* 39, 3334). — Nadeln (aus Benzol). F: 234°.



4. 3- $\alpha$ (oder  $\beta$ )-Naphthyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisoxazol, 3- $\alpha$ (oder  $\beta$ )-Naphthyl-indoxazen  $C_{17}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen des Oxims des [2-Brom-1-phenyl]- $\alpha$ (oder  $\beta$ )-naphthylketons (Bd. VII, S. 512) mit alkoh. Kalilauge (KNOLL, COHN, *B.* 28, 1873). — Nadeln. F: 92—93°.

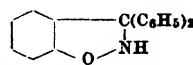


5. 2- $\alpha$ -Furyl-5.6-benzo-chinolin  $C_{17}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2- $\alpha$ -Furyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (DOEBNER, FELBER, *B.* 27, 2028). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.



2. 3.3-Diphenyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisoxazol  $C_{19}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel.

3.3-Diphenyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisothiazolin-1-dioxyd, Sultam der  $\alpha$ -Amino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2), „Diphenylbenzylsultam“  $C_{19}H_{15}O_2NS = C_6H_4 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle NH$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Pseudosaccharinchlorid (S. 39) mit 10 Tln. Benzol und 2 Tln. Aluminiumchlorid (FRITSCH, *B.* 29, 2296). Beim Erwärmen von 3-Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd (S. 72) mit Benzol und Aluminiumchlorid (F.). — Prismen (aus Benzol). F: 210°. — Wird von konz. Salzsäure oder alkoh. Kalilauge bei 100—150° nicht zersetzt. —  $KC_{19}H_{14}O_2NS$ . Nadeln (aus verd. Alkohol).



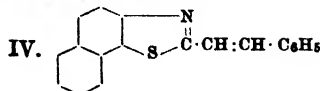
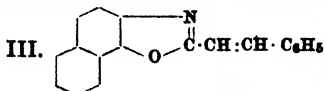
2-Äthyl-3.3-diphenyl- $\alpha$ - $\beta$ -benzisothiazolin-1-dioxyd, Sultam der  $\alpha$ -Äthylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{21}H_{19}O_2NS = C_6H_4 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-äthylamid mit konz. Schwefelsäure (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* 37, 3262). — Krystallinisch. F: 155—165°.

2-Äthyl-3.3-bis-[ $\alpha$ -nitro-phenyl]- $\alpha$ - $\beta$ -benzisothiazolin-1-dioxyd  $C_{21}H_{17}O_6N_3S = C_6H_4 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_4NO_2)_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-äthylamid mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* 37, 3263). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 220—230°. Fast unlöslich in Alkohol.

## O. Stammkerne $C_nH_{2n-25}ON$ .

### 1. Stammkerne $C_{19}H_{15}ON$ .

1. 2-Styryl-[naphtho-2.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{15}ON$ , Formel III.



2-Styryl-[naphtho-2.1':4.5-thiazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{15}NS$ , Formel IV. *B.* Aus 2-Methyl-[naphtho-2.1':4.5-thiazol] (S. 68), Benzaldehyd und Zinkchlorid bei 160—170° (RUPP, SCHWARZ, *C.* 1905 I, 100). — Nadeln (aus Eisessig). F: 148—149°. Unlöslich in konz. Salzsäure.

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



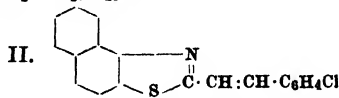
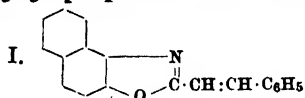
2 - [2 - Chlor - styryl] - [naphtho - 2'1':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}NClS$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbliches Krystallpulver (aus Pyridin). F: 158°.

2 - [2 - Nitro - styryl] - [naphtho - 2'1':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog 2-Styryl-[naphtho-2'1':4.5-thiazol] (s. o.) (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 183°.

2 - [3 - Nitro - styryl] - [naphtho - 2'1':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog 2-Styryl-[naphtho-2'1':4.5-thiazol] (s. o.) (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 200°.

2 - [4 - Nitro - styryl] - [naphtho - 2'1':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog 2-Styryl-[naphtho-2'1':4.5-thiazol] (s. o.) (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Orangegelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 228°.

2. 2-Styryl-[naphtho-1'2':4.5-oxazol]<sup>1</sup>  $C_{19}H_{13}ON$ , Formel I.



2 - [2 - Chlor - styryl] - [naphtho - 1'2':4.5 - thiazol]<sup>1</sup>  $C_{19}H_{13}NClS$ , Formel II. B. Aus 2-Methyl-[naphtho-1'2':4.5-thiazol] (S. 69), 2-Chlor-benzaldehyd und Zinkchlorid bei 190° (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 144°.

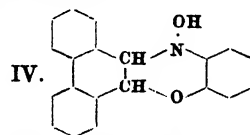
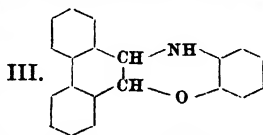
2 - [2 - Nitro - styryl] - [naphtho - 1'2':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 168°.

2 - [3 - Nitro - styryl] - [naphtho - 1'2':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog 2-[2-Chlor-styryl]-[naphtho-1'2':4.5-thiazol] (s. o.) (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Schuppen (aus Pyridin). F: 190°.

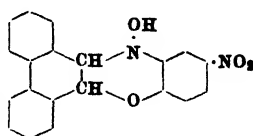
2 - [4 - Nitro - styryl] - [naphtho - 1'2':4.5 - thiazol]  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  =  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog 2-[2-Chlor-styryl]-[naphtho-1'2':4.5-thiazol] (s. o.) (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Nadeln (aus Pyridin). F: 226°.

2. 11.12-Dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin  $C_{20}H_{15}ON$ , Formel III.

10 - Oxy - 11.12 - dihydro - 1.2;3.4 - dibenzo-phenoxazin  $C_{20}H_{15}O_2N$ , Formel IV. B. Aus 10-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 88) beim vorsichtigen Erwärmen mit Phenylhydrazin (KEHRMANN, B. 38, 2957). — Nadeln (aus Benzol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Beim Erhitzen auf 100° bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs farblos, wird dann aber unter Schwefeldioxyd-Entwicklung und Bildung eines 1.2;3.4-Dibenzo-phenazoniumsulfats blauviolett. Gibt mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1.2;3.4-Dibenzo-phenoxazin (S. 87).



10 - Oxy - 6 - nitro - 11.12 - dihydro - 1.2;3.4 - dibenzo-phenoxazin  $C_{20}H_{14}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 10-Oxy-6-nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 88) mit Phenylhydrazin in Benzol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 619). — Orangefarbene Nadeln. — Bei längerem Erhitzen auf 100° sowie beim Kochen in Alkohol bei Luftzutritt bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit zunächst grüner, dann violetter Farbe.

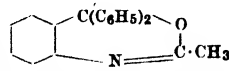


<sup>1</sup>) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

### 3. Stammkerne $C_{21}H_{17}ON$ .

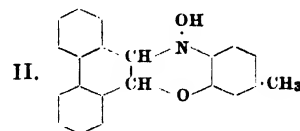
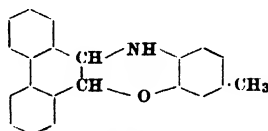
1. **3.4.5-Triphenyl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_{21}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . Diese Konstitution kommt vielleicht der als Oxim des Benzaldehyd-benzoin (Bd. VII, S. 532) eingeordneten Verbindung zu.

2. **2-Methyl-6.6-diphenyl-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{21}H_{17}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 2-Amino-triphenylcarbinol mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BAEYER, VILLIGER, B. 37, 3197). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134,5—137°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-methyl-alkoholischer Salzsäure oder mit heißer Essigsäure 2-Acetamino-triphenylcarbinol.



3. **7-Methyl-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{21}H_{17}ON$ , Formel I.

10-Oxy-7-methyl-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin  $C_{21}H_{17}O_2N$ , Formel II. B. Beim Kochen von 10-Oxy-7-methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 90) mit

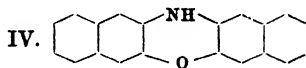
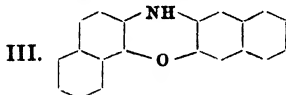


Phenylhydrazin in Benzol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 616). — Nadeln (aus Benzol). — Beim Erhitzen auf 100° bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. Gibt mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 7-Methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 90). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen tiefflaur.

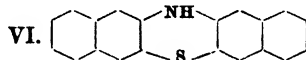
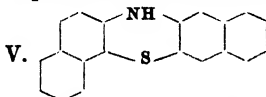
## P. Stammkerne $C_nH_{2n-27}ON$ .

### 1. Stammkerne $C_{20}H_{13}ON$ .

1. **Derivat des 1.2 (oder 2.3); 6.7-Dibenzo-phenoxazins**  $C_{20}H_{13}ON$ , Formel III oder IV.

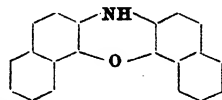


1.2 (oder 2.3); 6.7-Dibenzo-phenothiazin  $C_{20}H_{13}NS$ , Formel V oder VI. B. Neben 1.2;7.8-Dibenzo-phenothiazin (S. 86) beim Behandeln von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthylamin mit Schwefel-



dichlorid in Benzol unter Kühlung (KYM, B. 21, 2811). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt allmählich erhitzt bei 280°, rasch erhitzt bei 307°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure blau wird.

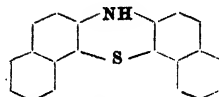
2. **1.2;7.8-Dibenzo-phenoxazin, [Dinaphtho-1'.2':2.3;2'.1'':5.6-(1.4-oxazin)]**<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Thio- $\beta$ -dinaphthylamin (S. 86) mit oberflächlich oxydiertem Kupferpulver im Rohr auf 250—280° (RIS, B. 19, 2244). — Citronengelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 301°. Destilliert nicht unzersetzt. Leicht löslich in siedendem Cumol, schwer in Alkohol, Äther, Eisessig und siedendem Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe.



10-Acetyl-1.2;7.8-dibenzo-phenoxazin  $C_{22}H_{15}O_2N = C_{10}H_6 \begin{matrix} N(CO \cdot CH_3) \\ | \\ O \end{matrix} C_{10}H_6$ . B. Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Acetylchlorid in Cumol (RIS, B. 19, 2245). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 235°. Fast unlöslich in Alkohol und Petroläther, mäßig löslich in Äther, leicht in warmem Benzol.

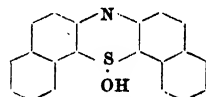
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**1.2;7.8-Dibenzo-phenthiasin**, [Dinaphtho-1'2':2.3;2''1'':5.6-(1.4-thiasin)]<sup>1)</sup>, „Thio- $\beta$ -dinaphthylamin“  $C_{20}H_{13}NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthylamin mit Schwefel auf 250° (Ris, *B.* 19, 2241). Neben 1.2(oder 2.3);6.7-



Dibenzo-phenthiazin (S. 85) beim Behandeln von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthylamin mit Schwefeldichlorid in Benzol unter Kühlung (KYM, *B.* 21, 2811). Beim Kochen der beiden Dithiodinaphthylamine (Bd. XII, S. 1279, 1280) mit Anilin (K.). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Bräunt sich gegen 232° und schmilzt bei 236° (R.). Ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig, sehr leicht in siedendem Benzol und Cumol; unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure tiefblau und beim Verdünnen mit Wasser rot wird (R.). — Zersetzt sich bei höherem Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Verkohlungen (R.). Beim Destillieren über Kupferpulver in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol (R.). Erhitzt man Thio- $\beta$ -dinaphthylamin mit oberflächlich oxydiertem Kupferpulver auf 250—280°, so erhält man 1.2;7.8-Dibenzo-phenoazin (s. o.) (R.). — Pikrat  $C_{20}H_{13}NS + 2C_6H_3O_7N_3$ . Fast schwarze Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 256°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Cumol (R.).

**1.2;7.8-Dibenzo-phenazthioniumhydroxyd**<sup>2)</sup>  $C_{20}H_{13}ONS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution der Salze vgl. Syst. No. 4344.



— Pikrat  $C_{20}H_{13}NS \cdot O \cdot C_6H_3O_7N_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Thio- $\beta$ -dinaphthylamin mit Ferrichlorid in Gegenwart von Pikrinsäure in Alkohol (KEHRMANN, MISSLIN, GRESSLY, *A.* 322, 50). Dunkelgrüne, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Entfärbung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet.

**10-Methyl-1.2;7.8-dibenzo-phenthiazin**  $C_{21}H_{15}NS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ . *B.* Aus Methyl-di- $\beta$ -naphthylamin beim Behandeln mit Schwefelmonochlorid oder Schwefeldichlorid oder beim Erhitzen mit Schwefel auf 240° (KYM, *B.* 23, 2460). Aus Thio- $\beta$ -dinaphthylamin und Methyljodid in Methanol bei 150° (K.). — Citronengelbe Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 284—285° (Bräunung). Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die nach Zusatz von wenig Salpetersäure in Tiefblau übergeht.

**10-Äthyl-1.2;7.8-dibenzo-phenthiazin**  $C_{22}H_{17}NS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ . *B.* Beim Behandeln von Äthyl-di- $\beta$ -naphthylamin mit Schwefelmonochlorid oder Schwefeldichlorid (KYM, *B.* 23, 2463). Bei längerem Erhitzen von Thio- $\beta$ -dinaphthylamin (s. o.) mit Äthyljodid in Alkohol auf 160° (K.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 212—213°. Unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol und Cumol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Tiefblau übergeht.

**10-Acetyl-1.2;7.8-dibenzo-phenthiazin**  $C_{23}H_{19}ONS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ . *B.* Beim Kochen des Dithiodinaphthylamins vom Schmelzpunkt 205° (Bd. XII, S. 1279) mit Acetanhydrid (KYM, *B.* 21, 2810). Beim Erwärmen von Thio- $\beta$ -dinaphthylamin mit Acetanhydrid (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Benzol.

**10-Benzoyl-1.2;7.8-dibenzo-phenthiazin**  $C_{27}H_{21}ONS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ . *B.* Aus Thio- $\beta$ -dinaphthylamin und Benzoesäureanhydrid bei 210° (KYM, *B.* 23, 2459). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 196—197°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Petroläther, sehr leicht löslich in Benzol.

**1.2;7.8-Dibenzo-phenthiazin-carbonsäure-(10)-phenylester**  $C_{27}H_{21}O_2NS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N(CO_2 \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ . *B.* Beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung mit alkoh. Natriumphenolat-Lösung (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2916). — Graustichige Nadeln (aus Eisessig). F: 215°. 1 Tl. löst sich bei 16° in 489,5 Tln. Alkohol und in 83 Tln. Benzol. Sehr schwer löslich in kaltem Äther, schwer in Eisessig.

**1.2;7.8-Dibenzo-phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid**  $C_{21}H_{15}ONClS = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N(COCl) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ . *B.* Aus Thio- $\beta$ -dinaphthylamin und Phosgen in Toluol bei 160° bis 170° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2915). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 254—255°.

<sup>1)</sup> Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Das zugrunde liegende Kation wird von KEHRMANN, *B.* 54 [1921], 657 als  $\beta$ -Dinaphth-azthionium bezeichnet.

1 Tl. löst sich bei 16,5° in 1420 Tln. Alkohol und in 134 Tln. Benzol; unlöslich in kaltem Äther, leicht löslich in siedendem Xylol. — Bei längerem Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht Thio- $\beta$ -dinaphthylamin.

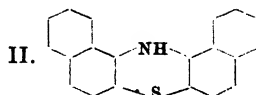
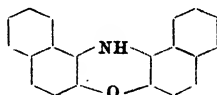
**1.2;7.8 - Dibenzo - phenthiazin - carbonsäure - (10) - amid**  $C_{21}H_{14}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup N(CO \cdot NH_2) \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} C_{10}H_6$ . B. Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit alkoh. Ammoniak auf 140—145° (PASCHKOWETZKY, B. 24, 2917). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 215°, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 17,5° in 1621 Tln. Alkohol und in 966 Tln. Benzol. Schwer löslich in siedendem Äther, leicht in warmem Xylol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

**1.2;7.8 - Dibenzo - phenthiazin - carbonsäure - (10) - anilid**  $C_{27}H_{18}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} C_{10}H_6$ . B. Beim Kochen von 1.2;7.8-Dibenzo-phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid mit der doppelten Menge Anilin in Xylol (PASCHKOWETZKY, B. 24, 2917). — Krystalle (aus Xylol). Zersetzt sich bei 215—220°, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 17,5° in 2752 Tln. Alkohol und in 551,5 Tln. Benzol. Spurenlöslich in kaltem Äther, leicht löslich in warmem Xylol und Chloroform. — Beim Kochen mit Anilin entstehen Thio- $\beta$ -dinaphthylamin und N.N'-Diphenyl-harnstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

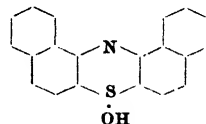
**10.10' - Carbonyl - bis - [1.2;7.8 - dibenzo - phenthiazin]**  $C_{41}H_{24}ON_2S_2 =$   
 $S \begin{array}{c} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{array} N \cdot CO \cdot N \begin{array}{c} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{array} S$ . B. Bei längerem Erhitzen von Thio- $\beta$ -dinaphthylamin mit 1.2;7.8-Dibenzo-phenthiazin-carbonsäure-(10)-chlorid in Xylol im Rohr auf 280° (PASCHKOWETZKY, B. 24, 2918). — Gelbliche Blättchen oder Tafeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem Xylol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

**3. 3.4;5.6 - Dibenzo - phenoxazin, [Dinaphtho - 2'.1':2.3;1''.2'':5.6-(1.4-oxazin)]<sup>1)</sup>**  $C_{20}H_{12}ON$ , Formel I.

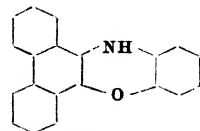
**3.4;5.6 - Dibenzo - phenthiazin, [Dinaphtho - 2'.1':2.3;1''.2'':5.6-(1.4-thiazin)]<sup>1)</sup>**, „Thio- $\alpha$ -dinaphthylamin“  $C_{20}H_{12}NS$ , Formel II. B. Bei längerem Erhitzen von  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphthylamin mit Schwefel auf 230—240° (KEHRMANN, MISSLIN, GRESSLY, A. 322, 51). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 176—177°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung des 3.4;5.6-Dibenzo-phenazthioniumsulfats in Violett übergeht. Bei der Einw. von Ferrichlorid-Lösung auf eine Lösung von Thio- $\alpha$ -dinaphthylamin und Anilin-hydrochlorid in Alkohol und Kochen des entstandenen violett-blauen Niederschlags mit Wasser erhält man Dinaphthazthion (S. 124).



**3.4;5.6 - Dibenzo - phenazthioniumhydroxyd<sup>2)</sup>**  $C_{20}H_{12}ONS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Syst. No. 4344. — Pikrat. B. Analog dem 1.2;7.8-Dibenzo-phenazthionumpikrat (S. 86) (KEHRMANN, MISSLIN, GRESSLY, A. 322, 51). Dunkelviolette, mikroskopische Nadeln. Löslich in Schwefelsäure mit schwarzblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht.



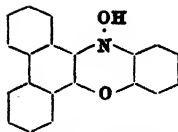
**4. 1.2;3.4-Dibenzo-phenoxazin**  $C_{20}H_{12}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 10-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (s. u.) mit Zinnchlorür in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, B. 38, 2957). Beim Behandeln von 10-Oxy-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 84) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (K.). — Gelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür). — Gibt beim Erwärmen auf 80° oder Behandeln mit konz. Schwefelsäure 10-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 88).



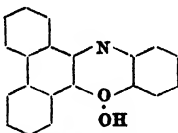
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Das zugrunde liegende Kation wird von KEHRMANN, A. 322, 51 als  $\alpha$ -Dinaphthazthionium bezeichnet.

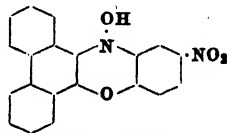
**10-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{20}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, B. 39, 158. — B. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit 2-Amino-phenol in Benzol (KEHRMANN, B. 38, 2954). Aus 1.2;3.4-Dibenzo-phenoxazin (S. 87) beim Erwärmen auf 80° oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (K.). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 206° (K.). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter löslich in einem Gemisch von Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig (K.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht 1.2;3.4-Dibenzo-phenoxazin (K.). Bei vorsichtigem Erwärmen mit Phenylhydrazin erhält man 10-Oxy-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 84) (K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung des Oxoniumsulfats (s. u.) mit blavioletter Farbe, die auf Zusatz von wenig Wasser in Rot übergeht; bei Zusatz von mehr Wasser entsteht das gelbe Sulfat des 1.2;3.4-Dibenzo-phenoxazins, das durch viel Wasser hydrolysiert wird (K.; K., WINKELMANN, B. 40, 614).



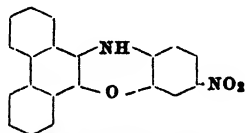
**1.2;3.4-Dibenzo-phenasoxoniumhydroxyd**  $C_{20}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Syst. No. 4344. — Saures Sulfat  $C_{20}H_{13}NO \cdot O \cdot SO_3H$ . B. Beim Behandeln von 10-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin mit konz. Schwefelsäure (KEHRMANN, B. 38, 2955). Violette Krystalle. Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure oder alkoh. Salzsäure Phenanthrenchinon und 2-Amino-phenol. — Perbromid  $C_{20}H_{13}NOBr_3$ . B. Aus 10-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin und Brom in Nitrobenzol (K.). Grünlich metallglänzende Krystalle.



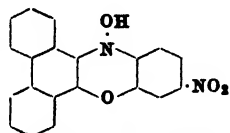
**10-Oxy-6-nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{20}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit 4-Nitro-2-amino-phenol in Benzol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 618). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 224—225°. — Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Benzol 10-Oxy-6-nitro-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 84). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Behandeln des entstandenen Zinndoppelsalzes mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 10-Oxy-6-acetamino-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (Syst. No. 4350). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die nach Zugabe von Eis über Rot in Gelb übergeht und schließlich verschwindet.



**7-Nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{20}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 10-Oxy-7-nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (s. u.) mit Zinnchlorür in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 620). — Blaviolette Nadeln (aus Pyridin). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. — Beim Kochen in Alkohol + Pyridin bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser rot und dann mißfarbig wird.

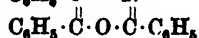
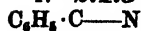


**10-Oxy-7-nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{20}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit 5-Nitro-2-amino-phenol in Amylalkohol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 620). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 220° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure 7-Nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (s. o.); mit überschüssigem Zinnchlorür und Behandeln der heißen alkoholischen Lösung des Reaktionsprodukts mit Luft entsteht 7-Amino-1.2;3.4-dibenzo-phenasoxoniumchlorid (Syst. No. 4350). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Rot in Gelb übergeht und schließlich verschwindet.



## 2. Stammkerne $C_{21}H_{15}ON$ .

1. **2.4.5-Triphenyl-oxazol** (Benzilam, „Azobenzil“)  $C_{21}H_{15}ON$  =



Zur Konstitution vgl. JAPP, B. 15, 2413; 16, 2637. — B. Aus Benzil: bei längerer Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 70° (ZININ, A. 84, 191); bei längerem Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 215—220° (LEUCKART, J. pr. [2] 41, 331); beim Schmelzen mit Ammoniumacetat (J., WILSON, Soc. 49, 829 Anm.); beim Erhitzen mit Harnstoff auf 220° (BILTZ, B. 40, 4814) oder mit N.N-Dimethyl-harnstoff auf 195°, neben Tolanharn-

stoff (Bd. XXVI, S. 506) als Hauptprodukt (B., B. 41, 172). Aus Benzil und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin-hydrochlorid bei längerer Einw. in alkal. Lösung oder beim Erhitzen in Alkohol auf 130° (AUWERS, DITTRICH, B. 22, 2007; Av., Priv.-Mitt.). Aus Imabenzil (Bd. VII, S. 756) beim Schmelzen (HENIUS, A. 228, 345), beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (J., WYNNE, Soc. 49, 477; LAURENT, J. pr. [1] 35, 464; H., A. 228, 350), bei längerem Kochen mit Alkohol oder Erwärmen mit schwacher alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (H., A. 228, 345). In geringer Menge aus  $\alpha$ -Benzilmonoxim oder  $\beta$ -Benzilmonoxim und Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (Av., D., B. 22, 2005). Aus Benzoin und Benzonitril beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (J., MURRAY, Soc. 63, 474). Beim Behandeln von Benzilimid (S. 123) mit Schwefelsäure (LAU., J. pr. [1] 35, 464; H., A. 228, 349) oder mit Acetanhydrid (H., A. 228, 349).

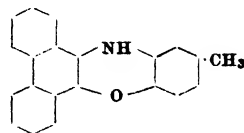
Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 113—114° (HENIUS, A. 228, 351), 115° (korr.) (JAPP, B. 16, 2638; BILTZ, B. 40, 4814). Fast unlöslich in Wasser (ZININ, A. 34, 191), schwer löslich in kaltem Alkohol (AUWERS, DITTRICH, B. 22, 2007), löslich in warmem Petroläther (J., MURRAY, Soc. 63, 474), leicht löslich in Äther (Av., D.), heißem Eisessig und Acetanhydrid (H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (LEUCKART, J. pr. [2] 41, 332). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoesäure (J.). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,46) unter Kühlung Nitro- und Trinitro-benzilam (H., A. 228, 354; TRÖGER, PHILIPPSON, J. pr. [2] 110 [1925], 74). Gibt mit konz. Salzsäure ein Hydrochlorid, das durch Wasser hydrolysiert wird (Av., D.). Zerfällt bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 240° in Benzoesäure, Benzaldehyd und Ammoniak (LEU.).

**x.x-Diphenyl-x-[4-nitro-phenyl]-oxazol**, Nitrobenzilam  $C_{21}H_{14}O_2N_2 = (C_6ON)(C_6H_5)_2C_6H_4NO_2$ . B. Beim Behandeln von Imabenzil (Bd. VII, S. 756) oder Benzilam mit Salpetersäure (D: 1,46) bei 15° (HENIUS, A. 228, 346, 354; TRÖGER, PHILIPPSON, J. pr. [2] 110 [1925], 74). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (T., Ph.). Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (T., Ph.).

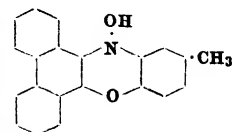
**2.4.5-Tris-[4-nitro-phenyl]-oxazol**, Trinitrobenzilam  $C_{21}H_{12}O_7N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N$ . B. Bei wiederholtem Behandeln von Imabenzil oder Benzilam mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Eiskühlung (TRÖGER, PHILIPPSON, J. pr. [2] 110 [1925], 70; vgl. HENIUS, A. 228, 346, 354). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 294° (T., Ph.). Schwer löslich oder unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Nitrobenzol (T., Ph.).

**2.4.5-Triphenyl-thiazol**  $C_{21}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot C \equiv N$   
 $C_6H_5 \cdot C \equiv S \cdot C \equiv C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von Thiobenzamid mit ms-Brom-desoxybenzoin und etwas Alkohol (HUBACHER, A. 259, 245). — Prismen (aus Äther). F: 86—87°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser; fast unlöslich in Säuren.

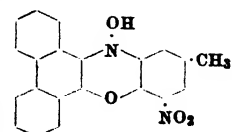
**2. 6-Methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{21}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 10-Oxy-6-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 617). — Grüngelbe Nadeln. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.



**10-Oxy-6-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{21}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit 2-Amino-p-kresol in Benzol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 617). — Blättchen (aus Benzol). Färbt sich bei 160° dunkel und schmilzt bei 195° unter Zersetzung. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 6-Methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die nach Wasserzugabe über Rot in Gelb übergeht und schließlich verschwindet.

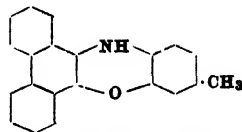


**10-Oxy-8-nitro-6-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{21}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Kochen von 6-Nitro-2-amino-p-kresol mit Phenanthrenchinon in Benzol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 618). — Grünlichgraue Nadeln. F: 202° bis 204° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Rot in Gelb übergeht und schließlich verschwindet.

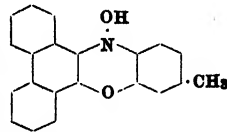


**3. 7-Methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{21}H_{15}ON$ ,

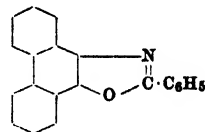
s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 10-Oxy-7-methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin mit Zinnchlorür und heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 616). Beim Behandeln von 10-Oxy-7-methyl-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin in Alkohol mit etwas Salzsäure (K., W.). — Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163–164° (im geschlossenen Rohr). Löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Beim Erwärmen auf 100° bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. — Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

**10-Oxy-7-methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin**  $C_{21}H_{15}O_2N$ ,

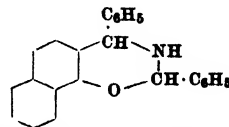
s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit 6-Amino-m-kresol in Benzol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 614). — Nadeln (aus Benzol), zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 200°; alkoholhaltige(?) Nadeln (aus Alkohol + Benzol), F: 95°. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht 7-Methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin 10-Oxy-7-methyl-11.12-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenoxazin (S. 85). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung wird bei Zugabe von Wasser rot; bei weiterer Zugabe von Wasser fällt ein gelbes Sulfat aus, das durch Wasser hydrolysiert wird. —  $C_{21}H_{15}O_2N + HNO_3$ . Gelbe Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert.

**Q. Stammkerne  $C_nH_{2n-20}ON$ .****1. O.N-Benzenyl-[10-amino-9-oxy-phenanthren], 2-Phenyl-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>**  $C_{21}H_{15}ON$ ,

s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd und starkem Ammoniak auf dem Wasserbad (JAPP, WILCOCK, Soc. 37, 668; 39, 225). Bei allmählichem Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Zinkchlorid und Benzylamin auf 150° (JAPP, DAVIDSON, Soc. 67, 46). Beim Kochen von salzsaurem 10-Amino-phenanthrol-(9) mit der 20-fachen Menge Benzoylchlorid (PSCHORR, B. 35, 2738). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (J., W.), 205° (korr.) (P.). Ist fast unzerstört sublimierbar und destillierbar (J., W., Soc. 37, 669). Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und verd. Schwefelsäure (J., W., Soc. 37, 669; P.). 1 Tl. löst sich in ca. 200 Tln. Alkohol (P.). — Bei der Oxydation mit Dichromat und verd. Schwefelsäure entstehen Phenanthrenchinon und Benzoesäure (J., W., Soc. 37, 669). Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren (J., W., Soc. 37, 669). Bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure tritt teilweise Zersetzung ein unter Bildung von Benzoesäure (J., W., Soc. 37, 670).

**2. Stammkerne  $C_{24}H_{19}ON$ .****1. 2.4-Diphenyl-[naphtho-2'.1':5.6-(Δ<sup>5</sup>-dihydro-1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>**  $C_{24}H_{19}ON$ , s. nebenstehende Formel.**2.3.4-Triphenyl-[naphtho-2'.1':5.6-(Δ<sup>5</sup>-dihydro-1.3-oxazin)]**

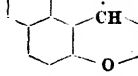


$C_{30}H_{23}ON = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad \quad CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  B. Aus α-Naphthol, Benz-



aldehyd und Anilin in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig (BETTI, G. 31 II, 211). Aus α-Naphthol und Benzanilin in Eisessig (MAYER, C. r. 138, 1612). Beim Schmelzen von 2-[α-Anilino-benzyl]-naphthol-(1) mit Benzaldehyd (B., G. 31 II, 197). — Schuppen (aus Benzol) (B., G. 31 II, 211), orangefarbene Krystalle (M.). F: 158° (M.), 158–160° (B., G. 31 II, 211). Löslich in heißem Alkohol und Benzol mit chromgelber Farbe, die beim Erkalten verblaßt (B., G. 31 II, 197). — Gibt beim Erhitzen mit 70%iger Kalilauge eine bei ca. 280° schmelzende grüne Substanz, die beim Behandeln mit Säuren orangegelb wird (M.). Beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 150° entsteht eine stickstofffreie Verbindung (Prismen, F: oberhalb 320°) (M.). — Löst sich in Schwefelsäure (15%  $SO_3$ -Gehalt) mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet (M.). Aus der Lösung in gewöhnlicher Schwefelsäure fällt Wasser einen gelben, bei 190–200° schmelzenden Niederschlag (M.). Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid in Benzol eine rote Färbung, die beim Erkalten verschwindet (B., G. 31 II, 197).

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

2. **2.4-Diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**<sup>1)</sup>  $C_{24}H_{19}ON$ , s. nebenstehende Formel.

**3-Methyl-2.4-diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**  $C_{25}H_{21}ON = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \\ | \\ O \text{---} CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus   $C_6H_5$    $CH \cdot NH$    $CH \cdot C_6H_5$

$\beta$ -Naphthol, Benzaldehyd und Methylamin in verd. Alkohol (BETTI, G. 31 II, 183). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. — Gibt mit Eisenchlorid in der Wärme eine rote Färbung.

**3-Äthyl-2.4-diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**  $C_{26}H_{23}ON = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot C_2H_5 \\ | \\ O \text{---} CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (BETTI, G. 31 II, 182).

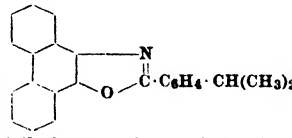
— Schuppen (aus Alkohol). F: 146°. — Gibt mit Eisenchlorid in der Wärme eine rote Färbung.

**3-Isomyl-2.4-diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**  $C_{29}H_{29}ON = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot C_5H_{11} \\ | \\ O \text{---} CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Analog der 3-Methyl-Verbindung (s. o.) (BETTI, G. 31 II, 180). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). — F: 141°. — Gibt mit Eisenchlorid in der Wärme eine rotviolette Färbung.

**2.3.4-Triphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**  $C_{30}H_{23}ON = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ O \text{---} CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthol, Benzaldehyd und Anilin in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig (BETTI, G. 30 II, 314). Aus inakt. 1-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-naphthol-(2) beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 110° (B., G. 31 I, 392; 31 II, 196) oder mit Eisessig und Alkohol auf dem Wasserbad (B., G. 31 II, 198). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 199—200° (B., G. 31 I, 392). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Ligroin, ziemlich schwer in heißem Eisessig, löslich in Amylalkohol mit gelber Farbe (B., G. 30 II, 314; 31 I, 392). — Spaltet beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Anilin ab (B., G. 30 II, 315). — Gibt mit Eisenchlorid in Äther in der Wärme eine rotviolette Färbung (B., G. 30 II, 315).

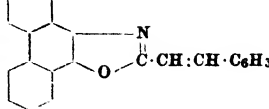
**3-p-Tolyl-2.4-diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**  $C_{31}H_{25}ON = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ O \text{---} CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthol, Benzaldehyd und p-Toluidin in Alkohol (BETTI, G. 31 II, 175). — Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 205—206°. Löslich in siedendem Acetanhydrid mit rötlichgelber Farbe, die beim Erkalten verschwindet. Gibt mit Eisenchlorid in der Wärme eine rotviolette Färbung.

**3-Benzyl-2.4-diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-( $\Delta^5$ -dihydro-1.3-oxazin)]**  $C_{31}H_{25}ON = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ O \text{---} CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthol, Benzaldehyd und Benzylamin in Alkohol (BETTI, G. 31 II, 176). Beim Erhitzen von inakt. 1-[ $\alpha$ -Benzylamino-benzyl]-naphthol-(2) mit Benzaldehyd (B., G. 31 II, 179). — Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 187°. Unlöslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid eine Verbindung  $C_{33}H_{27}O_2N$  vom Schmelzpunkt 190°. — Mit Eisenchlorid entsteht eine rote Färbung.

3. **2-[4-Isopropyl-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol]**<sup>1)</sup>  $C_{31}H_{19}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit p-Isopropylbenzaldehyd und starkem Ammoniak auf dem Wasserbad (JAPP, WILCOCK, Soc. 39, 225, 226). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 186°. Sublimiert schwach bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Fluoreszenz; die Lösung wird beim Aufbewahren rot. 

## R. Stammkerne $C_nH_{2n-31}ON$ .

**2-Styryl-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol]**<sup>1)</sup>

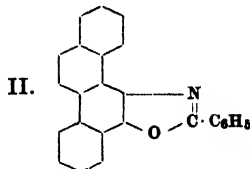
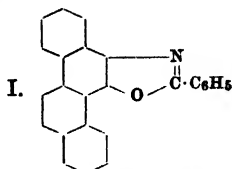
$C_{23}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Zimtaldehyd und alkoh. Ammoniak auf 100° (WADSWORTH, Soc. 57, 11). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 171—172°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. 

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

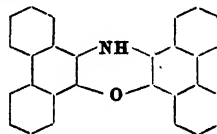


S. Stammkerne  $C_nH_{2n-35}ON$ .

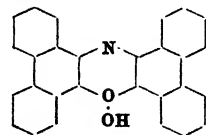
2-Phenyl-[chryseno-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup> oder 2-Phenyl-[chryseno-1'.2':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{25}H_{15}ON$ , Formel I oder II. B. Beim Erhitzen von Chrysochinon mit überschüssigem Benzaldehyd und wäsr. Ammoniak im Rohr auf 100° (JAPP, STREETFELD, Soc. 41, 157). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 259—265°. Ist sublimierbar. Unlöslich in Alkohol.

T. Stammkerne  $C_nH_{2n-39}ON$ .

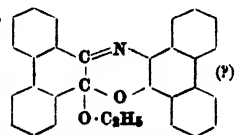
Tetrabenzophenoxazin, [Diphenanthreno-9'.10':2.3;9'.10':5.6-(1.4-oxazin)]<sup>1)</sup>, Bis-diphenylen-1.4-oxazin, „Phenanthroxazin“  $C_{26}H_{12}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine auf 120—130° erhitzte Lösung von Phenanthrenhydrochinon in Cumol, neben Phenanthrazin (BAMBERGER, GROB, B. 34, 538). Neben Phenanthrazin und 2-Phenyl-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol] bei allmählichem Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Zinkchlorid und Benzylamin auf 150° oder mit Methylamin in Alkohol im Rohr auf 90—95° (JAPP, DAVIDSON, Soc. 67, 45, 46; B. 34, 806). Neben anderen Verbindungen aus Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin in Äther unter Wasserkühlung (B., G., B. 34, 535). Bei längerem Kochen von Bis-[10-oxy-phenanthryl-(9)]-amin mit Acetanhydrid (J. SCHMIDT, LUMPP, B. 41, 4223). — Grün glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol, Cumol oder Naphthalin). Bildet zerrieben ein rotbraunes Pulver. F: 350—355° (korr.) (B., G.), oberhalb 360° (J., D., B. 34, 806). Ist sublimierbar (B., G.; J., D., B. 34, 806). Schwer löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, sehr schwer löslich in Xylol, Cumol und Benzoesäureäthylester, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (B., G.). — Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Phenanthroxazin in Nitrobenzol bei 130—140° entsteht Phenanthrazin (B., G.). Phenanthroxazin gibt mit Brom in Nitrobenzol Phenanthrazoxoniumbromid (s. u.) (KEHRMANN, B. 34, 1625). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid oder beim Erhitzen mit 1 Mol Acetylchlorid in Cumol entsteht ein Acetyl-derivat (Nadeln; F: ca. 330°; leicht löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Äther, Petroläther und Ligroin) (B., G.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verreiben mit Dichromat zunächst in Blau, dann in Grünbraun übergeht (B., G.). Die Lösung in konz. Salpetersäure (D: 1,52) ist violett und wird nach Wasserzusatz grünblau unter Abscheidung grünblauer, rotglänzender Flocken (B., G.).



Phenanthrazoxoniumhydroxyd  $C_{26}H_{12}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Syst. No. 4344. — Chlorid  $C_{26}H_{12}NO \cdot Cl$ . B. Beim Behandeln der Verbindung  $C_{26}H_{12}O_2N$  (s. u.) mit heißer wäsr. alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, HERRMANN, A. 323, 33). Kupferglänzendes Krystallpulver mit  $3H_2O$ . Unlöslich in Wasser. Wird bei längerem Kochen mit Wasser kaum angegriffen, durch Alkohol jedoch unter Gelbfärbung zersetzt. — Perbromid  $C_{26}H_{12}NOBr_3$ . B. Aus Phenanthroxazin und Brom in Nitrobenzol (K., B. 34, 1625). Dunkelblaue, kupferglänzende Blättchen. Gibt beim Kochen mit wäsr. alkoholischer Soda-Lösung die Verbindung  $C_{26}H_{12}O_2N$  (s. u.) (K., H.).



Verbindung  $C_{26}H_{12}O_2N$ . Die Konstitution entspricht vielleicht der nebenstehenden Formel. B. Beim Kochen von Phenanthrazoxoniumperbromid (s. o.) mit wäsr. alkoholischer Soda-Lösung (K., H., A. 323, 32). Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt bei 245°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 283°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violettblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Blau übergeht. Beim Behandeln mit heißer wäsr. alkoholischer Salzsäure entsteht Phenanthrazoxoniumchlorid (s. o.).



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Monooxy-Verbindungen.

#### 1. Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n+1} O_2 N$ .

##### 1. Oxy-Verbindung $CH_3 O_2 N = HO \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} NH$ .

**N - Formyl - N - phenyl - hydroxylamin**  $C_7 H_7 O_2 N = HO \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6 H_5$  bezw.  $OHC \cdot N(OH) \cdot C_6 H_5$  bezw.  $HO \cdot HC : N(:O) \cdot C_6 H_5$  s. Bd. XV, S. 8.

##### 2. Oxy-Verbindung $C_2 H_5 O_2 N = (CH_3)(HO)C \text{---} \text{O} \text{---} NH$ .

**N - Acetyl - N - phenyl - hydroxylamin**  $C_8 H_9 O_2 N = (CH_3)(HO)C \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6 H_5$  bezw.  $CH_3 \cdot CO \cdot N(OH) \cdot C_6 H_5$  bezw.  $(CH_3)(HO)C : N(:O) \cdot C_6 H_5$  s. Bd. XV, S. 8.

**N - Acetyl - N - benzyl - hydroxylamin**  $C_9 H_{11} O_2 N = (CH_3)(HO)C \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5$  bezw.  $CH_3 \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5$  bezw.  $(CH_3)(HO)C : N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5$  s. Bd. XV, S. 22.

##### 3. 2-Oxy-oxazolidin $C_3 H_5 O_2 N = \begin{matrix} H_2C & \text{---} & NH \\ | & & | \\ H_2C & \text{---} O & \text{---} CH \cdot OH \end{matrix}$

**3 - Phenyl - 2 - jod - 2 - methylmercapto - thiazolidin (?)**  $C_{10} H_{11} NIS_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{---} & N \cdot C_6 H_5 \\ | & & | \\ H_2C & \text{---} S \cdot Cl & \text{---} S \cdot CH_3 \end{matrix}$  (?) s. bei 3-Phenyl-thiothiazolidon-(2), S. 140.

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_4 H_9 O_2 N$ .

##### 1. 2-Oxy-morpholin $C_4 H_9 O_2 N = O \text{---} \begin{matrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ | & & | \\ CH(OH) & \text{---} & CH_2 \end{matrix} \text{---} NH$ .

**2-Äthoxy-morpholin**  $C_6 H_{13} O_2 N = O \text{---} \begin{matrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ | & & | \\ CH(O \cdot C_2 H_5) & \text{---} & CH_2 \end{matrix} \text{---} NH$ . B. Man läßt Äthylenoxyd, Amino-acetal und Wasser bei 12° aufeinander einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt (KNORR, B. 32, 729). — Kp: 253—255°.

**4-Methyl-2-äthoxy-morpholin**  $C_7 H_{15} O_2 N = O \text{---} \begin{matrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ | & & | \\ CH(O \cdot C_2 H_5) & \text{---} & CH_2 \end{matrix} \text{---} N \cdot CH_3$ . B. Man läßt Äthylenoxyd, Methylamino-acetal und Wasser aufeinander einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt (KNORR, B. 32, 729).

##### 2. β-Oxy-butyrisoaldoxim $C_4 H_9 O_2 N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} NH$ .

„Thioaldolanilin“  $C_{10} H_{13} ONS = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} \text{S} \text{---} N \cdot C_6 H_5$ . B. Beim Behandeln von Aldol-anil (Bd. XII, S. 213) mit überschüssigem krystallisiertem Ammoniumsulfid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (v. MILLER, PLÖCHL, B. 29, 60). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 92°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Wird beim Aufbewahren gelblich. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

2. Monooxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-1} O_2 N$ .

1. 2-Oxy- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_3 H_3 O_2 N = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot C \cdot OH \end{array}$  ist desmotrop mit Oxazolidon-(2), S. 135.

2-Mercapto- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_3 H_3 NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit Thiothiazolidon-(2), S. 140.

2-Methylmercapto- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_4 H_7 NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus Thiothiazolidon-(2) (S. 140) beim Behandeln mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (GABRIEL, B. 22, 1153). — Öl. Kp: 216–217°. Unlöslich in Alkaliläugen. — Die Lösung in verd. Salzsäure liefert beim Erwärmen mit Bromwasser Taurin und Methansulfonsäure. — Das Chloraurat, das Chloroplatinat und das Pikrat bilden Krystalle.

Bis- $[\Delta^2$ -thiazoliny]-(3)-sulfid  $C_6 H_5 N_2 S_3 = \begin{array}{c} H_2C-N \quad N-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_2 \end{array}$ . B. Aus Thiothiazolidon-(2) (S. 140) beim Behandeln mit nitrosen Gasen in Alkohol unter Kühlung (GABRIEL, STELZNER, B. 28, 2932). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 79–81°.

2. 2-Oxy-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_4 H_7 O_2 N = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot OH \end{array}$ .

2-Methoxy-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_5 H_9 ONBrS = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 234, 45; GABRIEL, COLMAN, B. 39, 2889. — B. Aus  $\beta, \gamma$ -Dibrom-propylsenfö (Bd. IV, S. 151) beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 110° bis 115° (DIXON, Soc. 69, 32). — Krystallinisch. F: 95–96° (D.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (D.).

2-Äthoxy-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_6 H_{10} ONBrS = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot O \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 234, 45; GABRIEL, COLMAN, B. 39, 2889. — B. Aus  $\beta, \gamma$ -Dibrom-propylsenfö beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° (DIXON, Soc. 69, 31). — Prismen (aus Alkohol). F: 96–97° (korr.) (D.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol; löslich in Salzsäure (D.). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser  $\beta$ -Brommethyl-taurin (GABRIEL, C.).

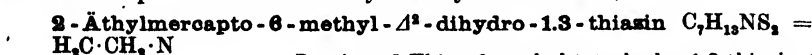
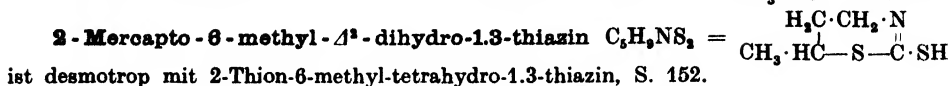
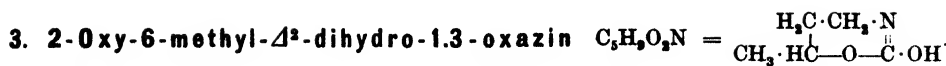
2-Propyloxy-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_7 H_{12} ONBrS = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 234, 45; GABRIEL, COLMAN, B. 39, 2889. — B. Aus  $\beta, \gamma$ -Dibrom-propylsenfö beim Erhitzen mit Propylalkohol im Rohr auf 110–115° (DIXON, Soc. 69, 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96–97° (korr.) (D.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (D.).

2-Mercapto-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_4 H_7 NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Methyl-thiothiazolidon-(2), S. 152.

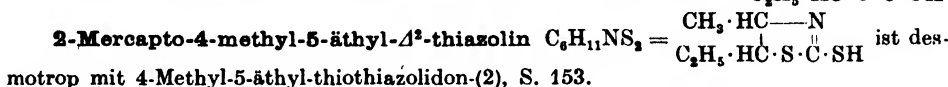
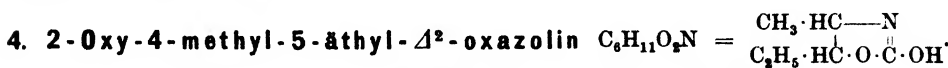
2-Methylmercapto-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_5 H_9 NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus 5-Methyl-thiothiazolidon-(2) (S. 152) beim Behandeln mit Methyljodid in alkal. Lösung (HIRSCH, B. 23, 967). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 216–218°. Löslich in Säuren.

2-Äthylmercapto-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_6 H_{11} NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot S \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . B. Aus 5-Methyl-thiothiazolidon-(2) beim Behandeln mit Äthyljodid in alkal. Lösung (HIRSCH, B. 23, 968). — Flüssigkeit von üblem Geruch. Kp: 228–229°. Löslich in Säuren.

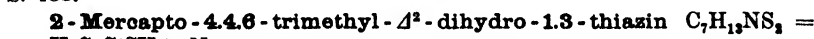
2-Propylmercapto-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_7 H_{13} NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . B. Aus 5-Methyl-thiothiazolidon-(2) beim Behandeln mit Propyljodid in alkal. Lösung (HIRSCH, B. 23, 968). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 246–248°. Löslich in Säuren.



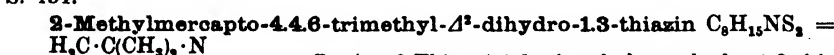
B. Aus 2-Thion-6-methyl-tetrahydro-1.3-thiazin (S. 152) beim Behandeln mit Äthyljodid in alkal. Lösung (LUEHMANN, B. 29, 1429). — Flüssigkeit von üblem Geruch.  $Kp_{754}$ : 256° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Säuren. —  $2C_7H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln (aus Wasser). F: 151° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.



ist desmotrop mit 2-Oxo-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin, S. 153.



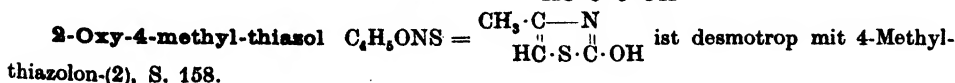
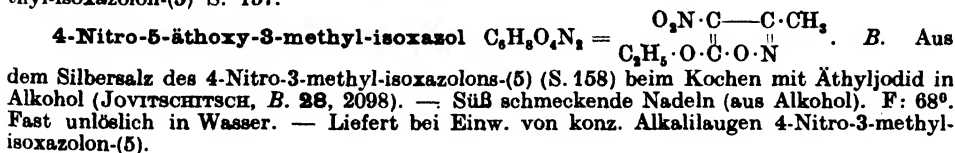
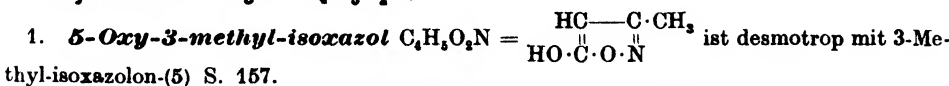
ist desmotrop mit 2-Thion-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-thiazin, S. 154.



B. Aus 2-Thion-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-thiazin (S. 154) beim Kochen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (KAHAN, B. 30, 1322). — Dünnes Öl.  $Kp_{762}$ : 240°. —  $2C_8H_{15}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Krystalle. Zersetzt sich heftig bei 190°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_8H_{15}NS_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle. F: 131°.

### 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ .

#### 1. Oxy-Verbindungen $C_4H_5O_2N$ .



**2-Mercapto-4-methyl-thiazol**  $C_4H_5NS_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Methyl-thiazolthion-(2), S. 161.

**2. 4-Oxy-3,5-dimethyl-isoxazol**  $C_5H_7O_2N = \begin{array}{c} HO \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$

**Bis-[3,5-dimethyl-isoxazolyl-(4)]-sulfid**  $C_{10}H_{13}O_2N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C - S - C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Kochen von Bis-[diacetylmethyl]-sulfid (Bd. I, S. 852) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (ANGELI, MAGNANI, *G.* 24 I, 353). — Tafeln (aus Alkohol). F: 127–128°.

**Bis-[3,5-dimethyl-isoxazolyl-(4)]-disulfid**  $C_{10}H_{13}O_2N_2S_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C - S - S - C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus Bis-[diacetylmethyl]-disulfid (Bd. I, S. 852) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (MAGNANI, *G.* 23 II, 417). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77–78°.

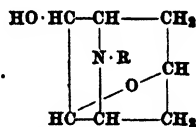
**Bis-[3,5-dimethyl-isoxazolyl-(4)]-trisulfid**  $C_{10}H_{13}O_2N_2S_3 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C - S - S - S - C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus Bis-[diacetylmethyl]-trisulfid (Bd. I, S. 852) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (ANGELI, MAGNANI, *G.* 24 I, 361). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65–66°. Leicht löslich in Petroläther.

**3. 2-Methyl-4-[β-oxy-äthyl]-oxazol**  $C_5H_7O_2N = \begin{array}{c} HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

**2-Methyl-4-[β-oxy-äthyl]-thiazol**  $C_5H_7ONS = \begin{array}{c} HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus 2,4-Dimethyl-thiazol beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 160° (SCHUFTAN, *B.* 27, 1011). — Öl. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. —  $C_5H_7ONS + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 136°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißer verdünnter Salzsäure. —  $2C_5H_7ONS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 169° (Zers.).

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$ .

**1. 2,5-Oxido-3,7-imino-cycloheptanol-(1), 3,7-Oxido-nortropanol-(6), Norscopolin, Scopoligenin**  $C_7H_{11}O_2N$ , Formel I (R = H). Diastereoisomere Formen des 3,7-Oxido-nortropanols-(6), die nach der Strukturformel möglich erscheinen, sind nicht bekannt. Norscopolin und seine Derivate sind bis zum Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] nur in ihrer inaktiven Form beschrieben; später gelang es KING, *Soc.* 115 [1919], 482 (vgl. a. TUTIN, *Soc.* 97 [1910], 1793), das Scopolin in seine optisch-aktiven Komponenten zu spalten. Zur Stereochemie der Scopolin-Formel vgl. K., *Soc.* 115, 486; HESS, WAHL, *B.* 55 [1922], 1989; STEFFENS, *Ar.* 262 [1924], 214; MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, *Bl.* [4] 43 [1928], 83. B. Aus Scopolin beim Behandeln mit Bariumpermanganat-Lösung (E. SCHMIDT, *Ar.* 232, 436; LUBOLDT, *Ar.* 236, 23; vgl. HESS, F. MERCK, UEBIG, *B.* 48 [1915], 1889, 1906), beim Kochen mit Chromschwefelsäure, bei der Einw. von überschüssigem Bromdampf oder beim Erhitzen mit Bromwasser im Rohr im Wasserbad (SCH., *Ar.* 243, 567, 568, 578). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther, Alkohol + Äther oder durch Sublimation). F: 206° bis 206° (unkorr.) (L.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther (L.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Pyridin und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (SCH., *Ar.* 243, 566). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Silbernitrit in wäßr. Lösung bildet sich N-Nitroso-norscopolin (S. 99) (SCH., *Ar.* 232, 436; L.). Gibt bei der Einw. von Methyljodid in Chloroform Scopolinhydrojodid (SCH., *Ar.* 232, 437; L.). —  $C_7H_{11}O_2N + HBr$  (über Schwefelsäure getrocknet). Krystalle (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 250° (SCH., *Ar.* 243, 569). —  $C_7H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln (L.). F: 242° (MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, *Bl.* [4] 41 [1927], 1206; vgl. L.; SCH., *Ar.* 243, 579). —  $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Braunrote Krystalle. Leicht löslich (L.).



**8-Methyl-3,7-oxido-nortropanol-(6), 3,7-Oxido-tropanol-(6), Scopolin, Oasin**  $C_8H_{13}O_2N$ , Formel I (R =  $CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. E. SCHMIDT, *Ar.* 258 [1915], 503; KING,

*Soc.* 115 [1919], 486; GADAMER, HAMMER, *Ar.* 259 [1921], 118; HESS, WAHL, *B.* 55 [1922], 1985, 1986; GA., *B.* 56 [1923], 130. — *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Norscopolin in Chloroform (E. SCHMIDT, *Ar.* 232, 437; LUBOLDT, *Ar.* 236, 25). Beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem Brom-dihydroscopolin (Bd. XXI, S. 160) mit überschüssiger 5%iger Salzsäure auf 190° (SCHM., *Ar.* 243, 575). Aus l-Scopolamin (S. 99) bei längerem Aufbewahren in wäbr. Lösung, schneller bei Gegenwart von Tropin (GADAMER, *Ar.* 239, 303, 329), ferner bei längerem Behandeln mit wäbr. Kalilauge (HESSE, *B.* 29, 1775; *J. pr.* [2] 64, 358) oder beim Erwärmen bezw. Kochen mit Barytwasser (LADENBURG, *B.* 13, 1550; *A.* 206, 301, 303; SCHM., *Ar.* 230, 224; *B.* 25, 2603; HESSE, *J. pr.* [2] 64, 358)<sup>1)</sup>. Beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem l-Scopolamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 80–100° (HESSE, *A.* 271, 114; *J. pr.* [2] 64, 358). Aus dl-Scopolamin (S. 102) beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (HESSE, *B.* 29, 1778; *A.* 309, 87), beim Kochen mit Barytwasser (SCHM., *Ar.* 236, 59, 62, 67) oder bei längerer Einw. von konz. Säuren (Lu., *Ar.* 236, 16; vgl. HESSE, *A.* 309, 92; *J. pr.* [2] 64, 371). — Nadeln (aus Ligroin, Äther, Petroläther oder Chloroform). Hygroskopisch (LA., ROTH, *B.* 17, 151; HESSE, *A.* 271, 116; *B.* 29, 1774; *J. pr.* [2] 64, 383). F: 106–107° (HESSE, *J. pr.* [2] 64, 383), 109° (unkorr.) (Lu., *Ar.* 236, 18), 110° (SCHM., *Ar.* 230, 224; *B.* 25, 2603). Sublimiert bei ca. 90° (HESSE, *J. pr.* [2] 64, 383). Kp: 241–243° (unkorr.) (SCHM., *Ar.* 230, 224; 236, 51; *B.* 25, 2603; 29, 2013; E. MERCK, *Ar.* 230, 140). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,089; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4616; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4697 (ELJEMAN, *B.* 25, 3073). Optisch inaktiv (SCHM., *B.* 29, 2013; *Ar.* 236, 51; GA., *Ar.* 239, 322). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, Petroläther und Chloroform (Lu., *Ar.* 236, 18; vgl. a. LA., ROTH, *B.* 17, 151). Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch (HESSE, *A.* 271, 116; vgl. indessen GA., *Ar.* 239, 322). — Scopolin liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Scopolin-N-oxyd (S. 98) (SCHM., *Ar.* 243, 576; vgl. MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, *Bl.* [4] 41 [1927], 1189; 43 [1928], 83). Beim Behandeln mit Chromschwefelsäure in der Wärme bilden sich Kohlendioxyd, Methylamin, N-Methyl-pyridiniumsulfat und Norscopolin (SCHM., *Ar.* 243, 578, 579; vgl. a. MAX P., Mr. P., *Bl.* [4] 43, 596). Norscopolin erhält man auch beim Behandeln mit Bariumpermanganat-Lösung (SCHM., *Ar.* 232, 436; Lu., *Ar.* 236, 23; vgl. HESS, F. MERCK, UEBIG, *B.* 48 [1915], 1889, 1906), bei der Einw. von überschüssigem Bromdampf oder beim Erhitzen mit Bromwasser im Rohr im Wasserbad (SCHM., *Ar.* 243, 567, 568). Scopolin gibt beim Erhitzen mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 130° bromwasserstoffsaures Brom-dihydroscopolin (Bd. XXI, S. 160) (SCH., *C.* 1902 II, 845; *Ar.* 243, 572). Bleibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 150–160° fast unverändert (Lu., *Ar.* 236, 20). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und etwas rotem Phosphor im Rohr auf ca. 150° bildet sich jodwasserstoffsaures Jod-dihydroscopolin (Bd. XXI, S. 160), während bei 190–200° neben anderen Produkten Hydroscopolidin C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N (S. 98) entsteht (SCHM., *C.* 1902 II, 844; *Ar.* 243, 570; vgl. HESS, *B.* 51 [1918], 1008). Scopolin bleibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig im Rohr auf 160° größtenteils unverändert (SCHM., *Ar.* 232, 437; Lu., *Ar.* 236, 21; MAX P., Mr. P., *Bl.* [4] 43 [1928], 593). Verbindet sich mit Methyljodid zu Scopolin-jodmethylat (LA., ROTH, *B.* 17, 151; HESSE, *A.* 271, 118; Lu., *Ar.* 236, 27; vgl. HESS, *B.* 52 [1919], 1957). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf 100–130° O-Acetylscopolin (E. MERCK, D. R. P. 79864; *Frdd.* 4 1209; vgl. Lu., *C.* 1895 I, 61; *Ar.* 236, 21; SCHM., *Ar.* 243, 565). Verhalten beim Erhitzen mit Tropid (Bd. XIX, S. 172) auf 230°: Lu., *Ar.* 236, 40; vgl. HESS, WAHL, *B.* 55 [1922], 1982. — Physiologische Wirkung auf Tiere: SCHILLER, *Ar. Ph.* 38, 71. — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + HCl + H<sub>2</sub>O. Tafeln (aus Wasser). Ist bei 100° wasserfrei (Lu., *Ar.* 236, 18). — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + HBr. Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol) (Lu., *Ar.* 236, 18). — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + HI. Säulen (aus Wasser) (Lu., *Ar.* 236, 19). — 2C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (bei 100°). Hygroskopisches Krystallpulver (Lu., *Ar.* 236, 19). — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Orangefelbe Krystalle (aus Wasser). Krystallisiert mit 0,5 oder 1 H<sub>2</sub>O (SCHM., *Ar.* 243, 561, 562) oder wasserfrei (WILLSTÄTTER, BERNER, *B.* 56 [1923], 1082). F: 220° (Zers.) (Wi., BER.), 223–225° (SCHM., *Ar.* 230, 225; 243, 562; vgl. HESSE, *A.* 277, 306; *B.* 29, 1774), 230° (HESS, *B.* 51 [1918], 1015), 232–235,7° (MAX P., Mr. P., *Bl.* [4] 43 [1928], 83, 600). Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCHM., *Ar.* 230, 225). — 2C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Rotbraune Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O; monoklin prismatisch (MILCH, *A.* 276, 345; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 879). Krystallisiert zuweilen auch wasserfrei in gelben Prismen (SCHM., *Ar.* 243, 562; HESSE, *J. pr.* [2] 66, 203). F: 228–230° (SCHM., *Ar.* 230, 225; 243, 562, 710; LA., *B.* 25, 2391; *A.* 276, 346; vgl. E. MERCK, *Ar.* 230, 140; HESSE, *A.* 271, 117; 277, 306; *J. pr.* [2] 66, 202; Wi., BER.; MAX P., Mr. P., *Bl.* [4] 43 [1928], 83). Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCHM., *Ar.* 230, 225; *B.* 25, 2603; vgl. HESSE, *J. pr.* [2] 66, 202). — Doppelverbindung mit Tropinchloroplatinat C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Dunkelorange-rote Krystalle. Monoklin sphenoidisch (STEINMETZ, *J. pr.* [2] 66, 203;

<sup>1)</sup> Bei diesen Reaktionen entsteht primär das intramolekular inaktive Scopin (S. 99), das sich unter den Reaktionsbedingungen in Scopolin verwandelt.

vgl. *Grolh, Ch. Kr.* 5, 880). F: 202—204° (Zers.) (Hesse, *J. pr.* [2] 66, 203). — Salz der Mandelsäure  $C_6H_{13}O_3N + C_6H_5O_2$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 112° (Lu., *Ar.* 236, 19).

**Hydroscopolidin**  $C_9H_{15}N$  [vielleicht nicht rein erhaltenes Tropan (Bd. XX, S. 141)]. B. Beim Erhitzen von Scopolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und etwas rotem Phosphor im Rohr auf 190—200° (E. SCHMIDT, *C.* 1902 II, 844; *Ar.* 243, 570; vgl. Hess, *B.* 51 [1918], 1008). Beim Kochen von bromwasserstoffsäurem Brom-dihydroscopolin (Bd. XXI, S. 160) mit Phosphortribromid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink und verd. Schwefelsäure (SCH., *Ar.* 243, 575). — Flüssigkeit von narkotischem, tropanähnlichem Geruch. Mit Wasserdampf flüchtig (SCH.). —  $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 204—206° (SCH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe Prismen (SCH.).

**O-Acetyl-scopolin**  $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_5O(O \cdot CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Erhitzen von Scopolin mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf 100—130° (E. MERCK, D. R. P. 79864; *Frdl.* 4, 1209; vgl. LUBOLDT, *C.* 1895 I, 61; *Ar.* 236, 21; E. SCHMIDT, *Ar.* 243, 565). — Krystalle. F: 53° (M.). Destilliert oberhalb 250° (M.). Löslich in Chloroform, Alkohol und Äther (M.). — Physiologische Wirkung auf Tiere: SCHILLER, *Ar. Pth.* 38, 71. —  $C_{10}H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Krystalle. F: 195—197° (M.), 204—208° (unkorr.) (L., *Ar.* 236, 22; vgl. a. SCHM.). Schwer löslich in Wasser (M.).

**O-Benzoyl-scopolin**  $C_{15}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_5O(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ . B. Beim Erhitzen von Scopolin mit Benzoylchlorid (LUBOLDT, *C.* 1895 I, 61) oder mit Benzoesäureanhydrid in wenig Wasser auf 80—100° (Hesse, *A.* 271, 119; 276, 86). Beim Eindampfen von benzoesaurem Scopolin mit verd. Salzsäure oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Scopolin und Benzoesäure in Äther, Chloroform oder Benzol (E. MERCK, D. R. P. 79864; *Frdl.* 4, 1209; vgl. hierzu Hesse, *J. pr.* [2] 64, 383 Anm.; TUTIN, *Soc.* 97 [1910], 1795). — Nadeln (aus Chloroform). F: 59° (H., *A.* 271, 119), 68—70° (M., *C.* 1895 I, 435; D. R. P. 79864). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser (H., *A.* 271, 119), schwer löslich in Petroläther (M., D. R. P. 79864). — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Scopolin und Benzoesäure (H., *A.* 276, 86). — Physiologische Wirkung auf Tiere: SCHILLER, *Ar. Pth.* 38, 71. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 266° (Zers.) (T.; vgl. M., *C.* 1895 I, 435; D. R. P. 79864). Leicht löslich in Wasser (M., D. R. P. 79864). — Hydrobromid. Prismen. F: 245—247° (M., *C.* 1895 I, 435). —  $C_{15}H_{17}O_3N + HNO_3$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (M., D. R. P. 79864). —  $C_{15}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$  (bei 100°). Gelbe Nadeln. F: 184° (H., *A.* 271, 119), 188° (M., *C.* 1895 I, 435; D. R. P. 79864). Schwer löslich in Wasser (M., D. R. P. 79864). — Chloroplatinat. Gelbrote Krystalle. F: 200—201° (Zers.) (M., D. R. P. 79864). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 200—201° (nach vorhergehendem Sintern) (M., D. R. P. 79864). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**O-Cinnamoyl-scopolin**  $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_5O(O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)$ . B. Aus Scopolin und Zimtsäure bei Gegenwart von Salzsäure (E. MERCK, D. R. P. 79864; *Frdl.* 4, 1209; vgl. Hesse, *J. pr.* [2] 64, 383 Anm.). — Krystallinisch. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther (M., D. R. P. 79864). — Physiologische Wirkung auf Tiere: SCHILLER, *Ar. Pth.* 38, 71. —  $C_{17}H_{19}O_3N + HBr$ . Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., D. R. P. 79864). —  $C_{17}H_{19}O_3N + HNO_3$ . Krystalle (M., D. R. P. 79864). F: 172—173° (M., *C.* 1895 I, 435).

**O-Salicyl-scopolin**  $C_{15}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_5O(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)$ . B. Bei längerem Erhitzen von Scopolin mit „Tetrasalicylid“ (Bd. X, S. 62) auf 230° (LUBOLDT, *C.* 1895 I, 61; *Ar.* 236, 35). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol, Äther und Petroläther. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Barytwasser in Scopolin und Salicylsäure. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Wirkt nicht mydriatisch. —  $C_{15}H_{17}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Alkohol + Äther). —  $C_{15}H_{17}O_4N + HBr$ . Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). —  $2C_{15}H_{17}O_4N + H_2SO_4$  (bei 100°). Hygroskopische Krystalle. —  $C_{15}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 195° (unkorr.; Zers.). —  $2C_{15}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Hellrote Nadeln (aus verdünnter wäßriger Lösung). F: 212°. —  $2C_{15}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangefarbene Blättchen (aus heißer konzentrierter Lösung bei schnellem Abkühlen). F: 205° (unkorr.).

**Scopolin-N-oxyd**  $C_9H_{13}O_3N = (O:)(CH_2)NC_7H_5O(OH)$ . B. Bei mehrtägigem Stehenlassen von Scopolin mit ca. 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (E. SCHMIDT, *Ar.* 243, 576). — Wasserhaltige Krystalle (aus Alkohol), die bei 123° schmelzen und sich bei 129° zersetzen (MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, *Bl.* [4] 41 [1927], 1189; vgl. SCH.). F (wasserfrei): 244° (MAX P., MI. P., *Bl.* [4] 43 [1928], 83). Leicht löslich in Wasser (SCH.), fast unlöslich in Äther (MAX P., MI. P., *Bl.* [4] 41, 1189). — Liefert bei der Einw. von schwefliger Säure Scopolin (SCH.). Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod ab (SCH.). —  $C_9H_{13}O_3N + HCl$ . Nadeln (SCH.). F: 192° (MAX P., MI. P., *Bl.* [4] 43, 83; vgl. SCH.).

**Scopolin - hydroxymethylat, N - Methyl - scopoliniumhydroxyd**  $C_9H_{17}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_7O(OH)$ . B. Das Jodid entsteht beim Behandeln von Scopolin mit Methyljodid in Wasser, Methanol oder Alkohol (LADENBURG, ROTH, B. 17, 151; HESSE, A. 271, 118; LUBOLDT, Ar. 236, 27; vgl. HESS, B. 52 [1919], 1957). Das Chlorid bildet sich aus dem Jodid durch Einw. von Silberchlorid in wäßr. Lösung (HESSE; LU.). Eine Lösung der freien Base erhält man beim Schütteln des Jodids mit Silberoxyd in Wasser (LU.; vgl. HESS). — Verhalten der Base bei der Destillation: LU.; E. SCHMIDT, Ar. 243, 565; vgl. hierzu HESS; HESS, WAHL, B. 55 [1922], 1991, 2006. — Chlorid  $C_9H_{16}O_2N \cdot Cl$ . Krystallinisch. Schmilzt noch nicht bei 250° (LU.). Sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — Jodid  $C_9H_{16}O_2N \cdot I$ . Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (LA., R.; HESSE; LU.). Leicht löslich in Wasser (LA., R.; HESSE). — Chloraurat  $C_9H_{16}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Blättchen (aus Wasser). F: 246° (unkorr.) (LU.). — Chloroplatinat  $2C_9H_{16}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Blättchen (LA., R.; HESSE; LU.). F: 228° (HESSE), 238° (unkorr.) (LU.).

„Methylscopolin“  $C_9H_{16}O_2N$ , vielleicht Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. HESS, B. 52 [1919], 1958 Anm. 1; HESS, WAHL, B. 55 [1922], 1994, 1995, 2007, 2023. —

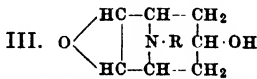


B. Neben anderen Produkten bei der Destillation von Scopolin-hydroxymethylat (E. SCHMIDT, Ar. 243, 566). — Nadeln (aus Wasser). F: 69–70° (SCH.). —  $C_9H_{16}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. F: 154° (SCH.).

Das „Methylscopolin“  $C_9H_{16}O_2N$  von LUBOLDT, Ar. 236, 28 war wahrscheinlich ein Gemisch isomerer Verbindungen (vgl. HESS, B. 52 [1919], 1948, 1958; HESS, WAHL, B. 55 [1922], 1994, 2007).

**N-Nitroso-norscopolin, N - Nitroso - scopoligenin**  $C_7H_{10}O_3N_2 = ON \cdot NC_7H_7O(OH)$ . B. Beim Erwärmen von Norscopolin-hydrochlorid mit Silbernitrit in wäßr. Lösung (E. SCHMIDT, Ar. 232, 436; LUBOLDT, Ar. 236, 24). — Krystalle (aus Chloroform). F: 174° bis 175° (L.). — Gibt die LIEBERMANNSCHE Nitrosoreaktion (L.).

2. **4.5-Oxido-3.6-imino-cycloheptanol-(1), 6.7-Oxido-nortropanol-(3), Norscopin**  $C_7H_{11}O_3N$ , Formel III (R = H). Von dieser Formel lassen sich theoretisch vier diastereoisomere, intramolekular inaktive Formen ableiten. Bekannt sind bis zum Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] nur Derivate einer Form, des Norscopins<sup>1)</sup>. Zur Stereochemie der Scopin-Formel vgl. WILLSTÄTTER, BERNER, B. 56 [1923], 1080; STEFFENS, Ar. 262 [1924], 214; MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, Bl. [4] 43 [1928], 82.

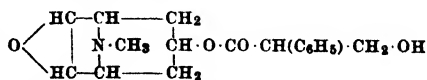


**8-Methyl-6.7-oxido-nortropanol-(3), 6.7-Oxido-tropanol-(3)**  $C_8H_{13}O_3N$ , Formel III (s. o.) (R =  $\text{CH}_3$ ). Bezeichnung als Scopin: WILLSTÄTTER, BERNER, B. 56, 1079.

**O - Tropoyl - scopin, Aposcopamin**  $C_{17}H_{21}O_3N = \text{CH}_3 \cdot \text{NC}_7\text{H}_7\text{O}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH}_2]$ . B. Aus Scopolamin-hydrochlorid bei aufeinanderfolgender Einw. von konz. Schwefelsäure und verd. Natronlauge (LUBOLDT, Ar. 236, 16; vgl. WILLSTÄTTER, HUG, H. 79 [1912], 149, 156, 159, 161). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Wasser) (L.). —  $C_{17}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 183–185° (unkorr.) (L.; vgl. W., H.; KING, Soc. 115 [1919], 978). Sehr schwer löslich (L.). —  $2C_{17}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Nadeln. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen (L.).

**O-Tropoyl-scopin**  $C_{17}H_{21}O_4N = \text{CH}_3 \cdot \text{NC}_7\text{H}_7\text{O}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}]$ .

a) **O-[l-Tropoyl]-scopin, l-Scopolamin, l-Hyoscin<sup>2)</sup>**, gewöhnlich **Scopolamin (Hyoscin)** genannt  $C_{17}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, HAMMER, Ar. 259 [1921], 122; HESS, WAHL, B. 55 [1922], 1985, 1986; WILLSTÄTTER, BERNER, B. 56 [1923], 1079; STEFFENS, Ar. 262 [1924], 211.



V. l-Scopolamin kommt in verschiedenen Solanaceen-Arten vor. Es wurde als Hauptalkaloid gefunden in den Samen, Blättern und anderen Teilen von Datura Metel (E. SCHMIDT,

<sup>1)</sup> Über ein zweites, als *Norpseudoscopin* bezeichnetes Diastereoisomeres sowie Derivate desselben vgl. die Arbeiten von MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, C. r. 185 [1927], 278; 186 [1928], 147; Bl. [4] 43 [1928], 81, 590.

<sup>2)</sup> Über d-Scopolamin (d-Hyoscin) vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KING, Soc. 115, 476, 974.



Ar. 243, 303; 248 [1910], 641; KIRCHER, Ar. 243, 309) sowie in den Blättern von *Datura meteloides* (PYMAN, REYNOLDS, Soc. 93, 2077). In den Blüten (BROWNE, Pharm. J. [4] 3, 197; HESSE, A. 303, 154) und Samen (SCHM., C. 1905 II, 969; Ar. 244, 66) von *Datura fastuosa* (*Datura alba* Nees). In den Blüten, Blättern, dem Stamm und der Wurzel (SCHM., Ar. 243, 306; Ki., Ar. 243, 323; BECKURTS, C. 1906 II, 916) sowie (in geringer Menge) im Samen (SCHM., Ar. 244, 69) von *Datura arborea*. Es wurde ferner gefunden in den Wurzeln, Stengeln, Blättern, unreifen Früchten und Samen von *Datura quercifolia* (SCHM., Ar. 243, 306; Ki., Ar. 243, 320). Im Samen von *Datura stramonium* (Stechapfel) (SCHM., SCHÜTTE, Ar. 229, 518). In den Blättern von *Duboisia myoporoides* (SCHM., Ar. 230, 229; L. MERCK, J. Soc. chem. Ind. 16, 515; vgl. LADENBURG, PETERSEN, B. 20, 1661). In den Wurzeln von *Scopolia japonica* (SCHM., HENSCHKE, Ar. 226, 192, 198; SCHM., SIEBERT, Ar. 226, 139 Anm. 3) und *Scopolia carniolica* (*Sc. atropoides*) (SCHM., SIE., Ar. 226, 142; SCHM., Ar. 226, 436; 226, 52; HESSE, A. 309, 82; J. pr. [2] 64, 357; vgl. a. DUNSTAN, CHASTON, Pharm. Journ. Transact. [3] 20, 463). Im Samen von *Hyoscyamus niger* (schwarzem Bilsenkraut) (LADENBURG, B. 13, 910, 1549; A. 206, 299; vgl. SCHM., Ar. 230, 208, 228; 232, 416; HESSE, A. 271, 110; 276, 84; 277, 304; 309, 82; B. 29, 1771; J. pr. [2] 64, 357; L. MERCK, J. Soc. chem. Ind. 16, 516; C. 1897 II, 362). In den Wurzeln von *Mandragora officinarum* (Thoms, WENTZEL, B. 31, 2037; 34, 1025; vgl. HESSE, J. pr. [2] 64, 274). Zum Vorkommen in *Atropa belladonna* (Tollkirsche) vgl. LADENBURG, ROTH, B. 17, 152; MERLING, B. 17, 384; DÜRKOPF, B. 22, 3184; SCHM., Ar. 230, 229; vgl. dagegen L. MERCK, J. Soc. chem. Ind. 16, 515; C. 1897 II, 362. — Übersicht über Vorkommen und Verteilung in den verschiedenen Solanaceen: HENRY, The Plant Alkaloids [London 1913], S. 49; TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. III [Leipzig 1923], S. 263; WEHMER, HADDERS in G. KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 768.

**Darst.** Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von l-Scopolamin werden *Datura Metel*, *Datura arborea* und *Datura fastuosa* (*Datura alba* Nees) empfohlen (vgl. E. SCHMIDT, Ar. 243, 305; HESSE, A. 303, 163; J. pr. [2] 64, 357; HENRY, The Plant Alkaloids [London 1913], S. 83; SEKA in G. KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 528. Darstellung aus Solanaceen und Isolierung als Chloraurat oder Hydrobromid: HENRY, S. 50; SEKA in G. KLEINS Handbuch, S. 530, 534.

**Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten.** l-Scopolamin ist amorph (LADENBURG, B. 13, 1550; A. 206, 301; E. SCHMIDT, Ar. 230, 218; HESSE, A. 271, 111; 303, 159; J. pr. [2] 64, 358). F: ca. 50° (HES., J. pr. [2] 64, 358).  $[\alpha]_D^{25}$ : -18° (absol. Alkohol; c = 5,2), -28° (Wasser; c = 2,7) (GADAMER, Ar. 239, 323).  $[\alpha]_D^{35}$ : -33,1° (in angesäuertem Wasser; p = 3,5) (HES., A. 303, 160; J. pr. [2] 64, 362). Löslich in 9,5 Tln. Wasser bei 15° (HES., A. 303, 160; J. pr. [2] 64, 358; vgl. G., Ar. 239, 323). Leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (HES., J. pr. [2] 64, 358). Reagiert in wäßriger und alkoholischer Lösung alkalisch (HES., A. 303, 160; J. pr. [2] 64, 358; vgl. indessen G., Ar. 239, 322). — l-Scopolamin bleibt bei längerem Aufbewahren in absolut-alkoholischer Lösung unverändert (G., Ar. 239, 303, 322, 330); ein Zusatz von wenig Natriumhydroxyd (bei niedriger Temperatur) oder von Tropin zur alkoh. Lösung bewirkt dagegen Umwandlung in dl-Scopolamin (G., Ar. 236, 387; 239, 296, 303, 305, 325, 330; vgl. a. SCH., Ar. 236, 64; HES., J. pr. [2] 64, 381, 382). Dieses erhält man auch beim Behandeln einer wäßr. Lösung von l-Scopolamin-hydrobromid mit Silberoxyd (SCH., Ar. 232, 434; 236, 60; vgl. HES., J. pr. [2] 64, 379). l-Scopolamin spaltet sich bei längerem Aufbewahren in wäßr. Lösung in Scopolin (S. 96) und l-Tropasäure (Bd. X, S. 261) (G., Ar. 239, 303, 329), während das Hydrobromid bei gleicher Behandlung unverändert bleibt (HES., B. 29, 1775; A. 303, 163; WILLSTÄTTER, HUG, H. 79 [1912], 147, 152). Die hydrolytische Spaltung des l-Scopolamins in Scopolin und l-Tropasäure wird durch Gegenwart von Basen wie Kaliumcarbonat oder Tropin beschleunigt (G., Ar. 239, 303, 326, 329). Beim Erwärmen von l-Scopolamin mit Barytwasser auf 60° entstehen Scopolin und dl-Tropasäure (L., B. 13, 1550; A. 206, 301, 303), beim Kochen mit Barytwasser Scopolin und Atropasäure (SCH., Ar. 230, 224; B. 25, 2603; HES., J. pr. [2] 64, 358). Die beiden letztgenannten Verbindungen erhält man auch bei längerem Behandeln von l-Scopolamin mit wäßr. Kalilauge (HES., B. 29, 1775; J. pr. [2] 64, 358) oder beim Erhitzen von l-Scopolamin-hydrobromid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 80–100° (HES., A. 271, 114; J. pr. [2] 64, 358). Die hydrolytische Spaltung des l-Scopolamins erfolgt gleichzeitig mit der Racemisierung bei Einw. von Basen wie Natriumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung (G., Ar. 239, 303, 322, 324, 327, 333). Einfluß der Temperatur auf die Racemisierung und hydrolytische Spaltung durch Natriumhydroxyd in absolutem und verdünntem Alkohol: G., Ar. 236, 386, 387; 239, 296, 303, 324, 325. l-Scopolamin verbindet sich mit Methylbromid zu N-Methyl-l-scopolaminiumbromid (E. MERCK, D. R. P. 145996; C. 1903 II, 1226; Frdl. 7, 693); reagiert analog mit Methyljodid (HES., J. pr. [2] 64, 367; vgl. a. SCH., Ar. 232, 423). Beim Behandeln von wasserfreiem l-Scopolamin-hydro-

bromid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 95° bildet sich Acetyl-1-scopolamin (HES., *J. pr.* [2] **64**, 365; vgl. SCH., *Ar.* **230**, 221).

**Physiologisches Verhalten.** Über die Giftwirkung von 1-Scopolamin vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 1054; CUSHNY in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 652; H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 75. 1-Scopolamin beeinflusst die vom parasympathischen System innervierten Organe in ähnlicher Weise wie Atropin (Bd. XXI, S. 29); jedoch ist z. B. die mydriatische Wirkung bei schnellerem Eintritt von kürzerer Dauer als bei Atropin. Auf das Zentralnervensystem wirkt 1-Scopolamin, indem es die Erregbarkeit desselben (bei kleinen Dosen) vermindert (im Gegensatz zu Atropin); es dient daher als Beruhigungsmittel bei akuten Erregungszuständen und wird in Kombination mit Morphin als Narkoticum bei chirurgischen Operationen empfohlen. Zur physiologischen Wirkung und Anwendung in der Therapie vgl. CUSHNY, in HEFFTERS Handbuch, S. 651; H. H. MEYER, GOTTLIEB, S. 74; J. SCHMIDT in ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 201. — 1-Scopolamin wird in der Medizin in Form seines Hydrobromids verwandt (vgl. H. H. MEYER, GOTTLIEB, S. 75). Zur Prüfung des Hydrobromids auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 608.

**Analytisches.** Zur Charakterisierung von 1-Scopolamin eignen sich sein Hydrobromid und sein Chloraurat (HESSE, *B.* **29**, 1774). Zum Nachweis kann die mydriatische Wirkung dienen (GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie [Göttingen 1909], S. 614). 1-Scopolamin entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser einen an Schlehenblütenduft erinnernden Geruch (GA., S. 615, 616). Gibt beim Eindampfen mit wenig rauchender Salpetersäure und Übergießen des Rückstands mit wenig alkoh. Kalilauge eine rotviolette Färbung (Vitalische Reaktion) (GA., S. 615). Beim Zusatz von Bromwasser zur schwefelsauren Lösung entsteht ein unbeständiger Niederschlag von blaßgelben Nadeln (GRAFE in ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 19). Über Reaktionen mit verschiedenen Metallsalzen und anderen Verbindungen vgl. REICHARD, *P. C. H.* **48**, 659. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 987.

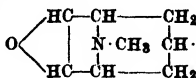
**Salze.**  $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$ . Krystallpulver (aus Aceton). F: 197° (HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 359). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + 2H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Ist bei 80° geschmolzen (H., *J. pr.* [2] **64**, 359). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. SCHMIDT, *Ar.* **230**, 219). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr$ . Krystallpulver (aus absol. Alkohol oder Aceton) (H., *J. pr.* [2] **64**, 278, 360). F: 193° bis 194° (SCH., *Ar.* **236**, 73), 194° (H., *J. pr.* [2] **64**, 278; KIRCHER, *Ar.* **243**, 317).  $[\alpha]_D^{25}$ : —25,9° (Wasser; c = 8) (H., *J. pr.* [2] **64**, 281; vgl. a. H., *A.* **303**, 157; THOMS, WENTZEL, *B.* **34**, 1025);  $[\alpha]_D^{19}$ : —25,9° (Wasser; p = 7) (KIRCHER, *Ar.* **243**, 317; vgl. a. SCH., *Ar.* **230**, 217). Zur optischen Drehung in wäßr. Lösung vgl. ferner WENTZEL, zit. bei H., *J. pr.* [2] **64**, 281, 363; H., *J. pr.* [2] **64**, 363; G., 194. Optische Drehung in absol. Alkohol: E. MERCK, zit. bei GADAMER, *Ar.* **239**, 324. —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 3H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *B.* **14**, 1872; BUSZ, *Ar.* **236**, 49; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* **5**, 892). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator (SCH., *Ar.* **230**, 215; H., *A.* **271**, 113; **303**, 157; *B.* **29**, 1775; *J. pr.* [2] **64**, 361). Optische Drehung in wäßr. Lösung: H., *A.* **271**, 113; *B.* **29**, 1775. Leicht löslich in Wasser (LADENBURG, *B.* **14**, 1871). — Über Hydrobromide mit geringerem Krystallwassergehalt vgl. SCH., *Ar.* **230**, 216; H., *B.* **29**, 1775; *J. pr.* [2] **64**, 279, 361. —  $C_{17}H_{21}O_4N + HI + 0,5H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *B.* **14**, 1871; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* **5**, 893). F (wasserfrei): 197° (H., *J. pr.* [2] **64**, 361). In wäßr. Lösung linksdrehend (L., *B.* **14**, 1872; H., *A.* **271**, 113). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (H., *J. pr.* [2] **64**, 361; vgl. a. L.; SCH., *Ar.* **230**, 219). —  $2C_{17}H_{21}O_4N + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Aceton wasserfrei (H., *J. pr.* [2] **64**, 362). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther (H.; vgl. SCH., *Ar.* **230**, 220). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 198° (ZERS.) (L., *B.* **13**, 1549, 1554; *A.* **206**, 299, 306; H., *A.* **271**, 112; **276**, 85; **277**, 306; *B.* **29**, 1775; *J. pr.* [2] **64**, 280, 360), 204° (TH., W., *B.* **34**, 1024), 206° (SCH., *Ar.* **248** [1910], 643), 208—209° (ZERS.) (KIR., *Ar.* **243**, 317), 208—209° (korr.; ZERS.) (KING, *Soc.* **115** [1919], 504). Löslich bei 50° in 510 Tln. salzsäurehaltigem Wasser (10 cm<sup>3</sup> Säure von D: 1,19 auf 1 l Wasser) (H., *B.* **29**, 1775). — Pikrat  $C_{17}H_{21}O_4N + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Prismen (aus Wasser) (L., *B.* **13**, 1550; *A.* **206**, 301; SCH., *Ar.* **232**, 423). F: 187—188° (SCH.).

**Acetyl-1-scopolamin, Acetyl-1-hyoscin**  $C_{19}H_{23}O_5N = CH_3 \cdot NC_7H_9O [O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]$ . B. Beim Behandeln von wasserfreiem 1-Scopolamin-hydrobromid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 287, 365; vgl. E. SCHMIDT, *Ar.* **230**, 221). — Sirup; wasserhaltig; wird bei 80° wasserfrei (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol (H.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Scopolin, Atropasäure und Essigsäure (H.). — Hydrobromid. Pulver.  $[\alpha]_D^{25}$ :

—8,9° (Wasser; c = 7) (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). —  $C_{19}H_{23}O_5N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 148° (H.).

**Benzoyl-1-scopolamin**, **Benzoyl-1-hyoscin**  $C_{24}H_{25}O_5N = CH_3 \cdot NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]$ . B. Beim Erwärmen von salzsaurem 1-Scopolamin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, *Ar.* 232, 425). —  $C_{24}H_{25}O_5N + HCl + AuCl_3$ . Amorph. F: 161°. —  $2C_{24}H_{25}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Amorph. F: 199–200°.

b) *O*-[*dl*-Tropoyl]-scopin, *dl*-Scopolamin, *dl*-Hyoscin, Atroscin  $C_{17}H_{21}O_4N$ ,



s. nebenstehende Formel. V. und B. *dl*-Scopolamin wurde aus den Wurzeln von *Scopolia carniolica* (Sc. atropoides) isoliert (BENDER, zit. bei E. SCHMIDT, *Ar.* 230, 209; HESSE, *B.* 29, 1777; A. 309, 82, 91; vgl. a. L. MERCK, *J. Soc. chem. Ind.* 16, 516; C. 1897 II, 362; SCH., *Ar.* 236, 69); primär ist wahrscheinlich 1-Scopolamin vorhanden, das einer allmählichen Autoracemisation unterliegt (GADAMER, *Ar.* 239, 304). — *dl*-Scopolamin erhält man beim Stehenlassen von 1-Scopolamin mit wenig Natriumhydroxyd in absol. Alkohol bei ca. +5° (G., *Ar.* 239, 305; vgl. a. SCH., *Ar.* 236, 64; G., *Ar.* 236, 387; H., *J. pr.* [2] 64, 382). Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von 1-Scopolamin-hydrobromid mit Silberoxyd (SCH., *Ar.* 232, 434; 236, 60; vgl. H., *J. pr.* [2] 64, 379). — *dl*-Scopolamin wurde in drei Formen erhalten: a) Wasserfreie Prismen vom Schmelzpunkt 82–83° (H., A. 309, 85; *J. pr.* [2] 64, 372). Löst sich bei 18° in 37–38 Tln. Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol (H., A. 309, 85, 92). b) Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Wasser oder verd. Alkohol) (SCH., *Ar.* 230, 209; 236, 56, 60, 64; LUBOLDT, *Ar.* 236, 12; G., *Ar.* 236, 385, 387; H., A. 309, 84, 92; *J. pr.* [2] 64, 372; vgl. KING, *Soc.* 115 [1919], 486). Monoklin prismatisch (BUSZ, *Ar.* 236, 66; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 894). F: 56° (L., *Ar.* 236, 12; SCH., *Ar.* 236, 56, 60, 64), 56–56,5° (G., *Ar.* 236, 385), 56–57° (H., A. 309, 84; *J. pr.* [2] 64, 372). 100 g Wasser lösen bei 15° ca. 1,5 g (L., *Ar.* 236, 13). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (SCH., *Ar.* 230, 209). c) Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus Wasser oder verd. Alkohol) (H., B. 29, 1778; A. 309, 84; *J. pr.* [2] 64, 372; G., *Ar.* 236, 384). F: 36–37° (H., B. 29, 1778; A. 309, 84; *J. pr.* [2] 64, 372), 37–38° (G., *Ar.* 236, 384). Löst sich bei 15° in 3 Tln. Äther (D: 0,72) (H., *J. pr.* [2] 66, 197). Untersuchungen über die gegenseitige Umwandlung der wasserhaltigen Formen: G., *Ar.* 236, 388, 389, 391; *J. pr.* [2] 64, 566; KUNZ-KRAUSE, *J. pr.* [2] 64, 569; H., A. 309, 89; *J. pr.* [2] 64, 372, 373; 66, 196, 197. Die Lösungen in Wasser und Alkohol reagieren alkalisch (H., A. 309, 85). — Verhalten von *dl*-Scopolamin bei längerem Erhitzen auf 230°: L., *Ar.* 236, 46. Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (H., B. 29, 1778; A. 309, 87), beim Kochen mit Barytwasser (SCH., *Ar.* 236, 59, 62, 67) oder bei längerem Stehenlassen mit konz. Säuren (L., *Ar.* 236, 16) Scopolin und Atropasäure. Verbindet sich mit Methyljodid in Chloroform zu N-Methyl-*dl*-scopolaminjodid (H., *J. pr.* [2] 64, 375). Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 80–90° Acetyl-*dl*-scopolamin (H., *J. pr.* [2] 64, 374). — *dl*-Scopolamin wirkt physiologisch in gleicher Weise wie 1-Scopolamin. Die periphere Wirkung ist jedoch nur ca. halb so stark wie bei der l-Form, während das Zentralnervensystem gleich stark beeinflusst wird (vgl. CUSHNY, PEEBLES, *J. Physiology* 32, 502; CUSHNY, in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 655). — *Salze*.  $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$  (bei 100°). Nadeln (H., B. 29, 1778). Leicht löslich in Wasser (H., *J. pr.* [2] 64, 373). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr$ . Krystallpulver (aus Aceton). F: 181° (H., A. 309, 87; *J. pr.* [2] 64, 374), 180° (SCH., *Ar.* 236, 57, 61, 63, 66). Schwer löslich in Aceton (H., *J. pr.* [2] 64, 374). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 0,5(?)H_2O$  (SCH., *Ar.* 232, 436; 236, 57, 61, 63, 66; H., B. 29, 1779, 1783; A. 309, 86; *J. pr.* [2] 64, 373; vgl. G., *Ar.* 236, 382). Krystalle (aus Wasser) (SCH., *Ar.* 236, 57; H., B. 29, 1779, 1783). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., *Ar.* 236, 57). Monoklin prismatisch (BUSZ, *Ar.* 236, 57; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 868, 894). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 3H_2O$ . Ist ein Konglomerat der beiden aktiven Komponenten (vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 893 Anm. 52). Krystalle (aus Wasser). Krystallographische Angaben: ZIRNGIEBL, A. 309, 87. Verwittert leicht (H., A. 309, 87; *J. pr.* [2] 64, 374). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HI + 0,5H_2O$ . Prismen (aus Wasser). F (wasserfrei): 192° (H., *J. pr.* [2] 64, 374). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (H.). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 208° (SCH., *Ar.* 236, 58, 62, 67; G., *Ar.* 236, 391; vgl. SCH., *Ar.* 230, 210; 232, 435), 218–219° (korr.; Zers.) (KING, *Soc.* 115 [1919], 506). Löst sich bei 50° in 690 Tln. salzsäurehaltigem Wasser (10 cm<sup>3</sup> Säure von D: 1,19 auf 1 l Wasser) (H., B. 29, 1779; A. 309, 85). Leicht löslich in siedendem Wasser (H., B. 29, 1779). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + AuCl_3$ . Rote Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: ca. 215° (Zers.) (JOWETT, *Soc.* 71, 679; vgl. KING, *Soc.* 115 [1919], 506). Löslich in siedendem Wasser und Aceton, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser (J.). —  $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + AuBr_3$ . Braune Prismen (aus bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser). F: ca. 210° (Zers.) (J.; vgl. KING). Schwer löslich in kaltem Wasser (J.). — Rhodanid  $C_{17}H_{21}O_4N + HCNS$ . Krystalle. F: 109° (SCH., *Ar.* 236, 58, 62, 67). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.).

**Acetyl-dl-scopolamin, Acetyl-dl-hyoscin, Acetyl-atroscin**  $C_{19}H_{23}O_5N = CH_3 \cdot NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]$ . B. Beim Erwärmen von dl-Scopolamin mit Essigsäureanhydrid auf 80–90° (Hesse, *J. pr.* [2] **64**, 374). — Sirup. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. —  $C_{19}H_{23}O_5N + HCl + AuCl_3$ . Gelb, krystallinisch. Sintert gegen 120° und schmilzt bei ca. 140°. —  $2C_{19}H_{23}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Blägelb. F: ca. 165°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

**O-Tropoyl-scopin-hydroxymethylat**  $C_{18}H_{21}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$ .

a) **O-[l-Tropoyl]-scopin-hydroxymethylat, N-Methyl-l-scopolaminiumhydroxyd, N-Methyl-l-hyosciniumhydroxyd**  $C_{18}H_{22}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$ . B. Das Bromid bildet sich beim Stehenlassen von l-Scopolamin mit Methylbromid ohne Lösungsmittel oder in absol. Alkohol (E. MERCK, D. R. P. 145996; C. 1903 II, 1226; *Frdd.* **7**, 693). Das Jodid erhält man bei der Einw. von Methyljodid auf l-Scopolamin in Chloroform (Hesse, *J. pr.* [2] **64**, 367; vgl. a. E. SCHMIDT, *Ar.* **232**, 423). — Einw. von Silberoxyd auf das Jodid in wäbr. Lösung: H.; vgl. SCH. — Chlorid  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot Cl + H_2O$ . Prismen. F (wasserfrei): 189° (Zers.) (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — Bromid  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot Br + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). F (wasserfrei): 214° (H.), 216–217° (Zers.) (M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (M.). — Jodid  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol); Würfel mit 0,5 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F: 208° (H.), 215° (SCH.). Das wasserfreie Salz löst sich bei 15° in 67 Tln. Wasser und 267 Tln. 97%igem Alkohol (H.).  $[\alpha]_D^{20}$ : –13,8° (wasserfreies Salz in Wasser; c = 2) (H.). — Chloraurat  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 143° (H.), 145–146° (SCH.).

b) **O-[dl-Tropoyl]-scopin-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-scopolaminiumhydroxyd, N-Methyl-dl-hyosciniumhydroxyd, Atroscin-hydroxymethylat**  $C_{18}H_{22}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$ . B. Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf dl-Scopolamin in Chloroform (Hesse, *J. pr.* [2] **64**, 375). Das Chlorid bezw. Bromid erhält man aus dem Jodid durch Einw. von Silberchlorid bezw. Silberbromid in wäbr. Lösung (H.). — Einw. von Silberoxyd auf die Salze in wäbr. Lösung: H. — Chlorid  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot Cl + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot Br + H_2O$ . Prismen. F (wasserfrei): 207°. — Jodid  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot I$ . Blättchen (aus Chloroform), Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F (wasserfrei): 202°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloraurat  $C_{18}H_{21}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelb, krystallinisch. F: 146°.

**O-Tropoyl-scopin-hydroxyäthylat**  $C_{19}H_{27}O_5N = (HO)(C_2H_5)(CH_3)NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$ .

a) **O-[l-Tropoyl]-scopin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-l-scopolaminiumhydroxyd, N-Äthyl-l-hyosciniumhydroxyd**  $C_{19}H_{27}O_5N = (HO)(C_2H_5)(CH_3)NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$ . B. Das Jodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf l-Scopolamin in Chloroform (Hesse, *J. pr.* [2] **64**, 369; vgl. a. E. SCHMIDT, *Ar.* **232**, 424). Das Chlorid bezw. Bromid erhält man aus dem Jodid durch Einw. von Silberchlorid bezw. Silberbromid in wäbr. Lösung (H.). — Chlorid  $C_{19}H_{26}O_5N \cdot Cl + 2H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — Bromid  $C_{19}H_{26}O_5N \cdot Br + aq$ . Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). — Jodid  $C_{19}H_{26}O_5N \cdot I$ . Blättchen (aus Chloroform oder Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 185–186° (SCH.), 186° (H.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H.). — Chloraurat  $C_{19}H_{26}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelb, krystallinisch. F: 100° (H.; vgl. a. SCH.).

b) **O-[dl-Tropoyl]-scopin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-dl-scopolaminiumhydroxyd, N-Äthyl-dl-hyosciniumhydroxyd, Atroscin-hydroxyäthylat**  $C_{19}H_{27}O_5N = (HO)(C_2H_5)(CH_3)NC_7H_5O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$ . B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von dl-Scopolamin mit Äthyljodid in Chloroform im Rohr auf 80–90° (Hesse, *J. pr.* [2] **64**, 377). — Jodid  $C_{19}H_{26}O_5N \cdot I$ . Krystalle (aus Wasser). F: 170°. — Chloraurat  $C_{19}H_{26}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelb, krystallinisch. F: 124°.

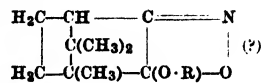
5. **5-Oxy-3-n-amyl-isoxazol**  $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} HC-C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit 3-n-Amyl-isoxazon-(5), S. 164.

**5-Benzoyloxy-3-n-amyl-isoxazol(?)**  $C_{15}H_{17}O_3N = \begin{array}{c} HC-C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  (?).

B. Durch Behandeln von 3-n-Amyl-isoxazon-(5) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MOUREU, LAZENNEC, C. r. **144**, 1283; *Bl.* [4] **1**, 1094). — Stäbchen (aus Äther). F: 72–73°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther.

4. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-5}O_2N$ .

1. Oxy-Verbindung  $C_{10}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

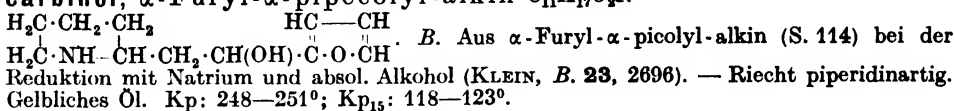


$\alpha$ -Isonitroso-[d-campher]-methyläther  $C_{11}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ) s. Bd. VII, S. 586.

$\alpha$ -Isonitroso-[d-campher]-äthyläther  $C_{12}H_{19}O_2N$ , s. obenstehende Formel ( $R = C_2H_5$ ) s. Bd. VII, S. 587.

Benzoyl-( $\alpha$ -isonitroso-d-campher)  $C_{17}H_{19}O_2N$ , s. obenstehende Formel ( $R = CO \cdot C_6H_5$ ) s. Bd. VII, S. 588.

2.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[ $\alpha$ -furyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -piperidyl]-äthan,  $\alpha$ -Furyl- $\alpha$ -pipecolyl-carbinol,  $\alpha$ -Furyl- $\alpha$ -pipecolyl-alkin  $C_{11}H_{17}O_2N =$

5. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-7}O_2N$ .

1. Oxy-Verbindungen  $C_7H_7O_2N$ .

1. Oxy-Verbindung  $C_7H_7O_2N = (C_6H_5)(HO)C \searrow NH$ .

N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin  $C_{13}H_{11}O_2N = (C_6H_5)(HO)C \searrow N \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$  bezw.  $(C_6H_5)(HO)C:N(O) \cdot C_6H_5$  s. Bd. XV, S. 8.

N-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin  $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)(HO)C \searrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $(C_6H_5)(HO)C:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  s. Bd. XV, S. 22.

2. Isosalicylaldoxim, Salicylisoaldoxim  $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow NH$ .

N-Methyl-isosalicylaldoxim  $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow N \cdot CH_3$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus Salicylaldehyd und salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (BECKMANN, A. 365, 209). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 134–135°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Löslich in Natriumcarbonat- und Natriumchlorid-Lösungen. — Das Hydrochlorid schmilzt unscharf bei 140°.

N-Phenyl-isosalicylaldoxim  $C_{13}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow N \cdot C_6H_5$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Salicylaldehyd beim Erwärmen mit N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol auf 80° (PLANCHER, PICCININI, R. A. L. [5] 14 II, 39). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (PL., Pr.), 119–120° (BECKMANN, A. 367, 275). Schwer löslich in Petroläther, löslich in heißem Alkohol und Benzol (PL., Pr.).

N-o-Tolyl-isosalicylaldoxim  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus o-Tolylhydroxylamin und Salicylaldehyd beim Erwärmen in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, A. 367, 273, 279). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 99–100°. — Perjodid  $2C_{14}H_{13}O_2N + HI + 2I$ . B. Aus N-o-Tolyl-isosalicylaldoxim beim Erwärmen mit Jod in Benzol auf dem Wasserbad (B.). Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 167–168°.

N-p-Tolyl-isosalicylaldoxim  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus p-Tolylhydroxylamin und Salicylaldehyd beim Erwärmen in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, A. 367, 273, 277). — Goldgelbe Krystalle. F: 112–113°. — Perjodid  $2C_{14}H_{13}O_2N + HI + 4I$ . B. Aus N-p-Tolyl-isosalicylaldoxim bei der Einw. von Jod in Benzol (B.). Schwarzgrüne Nadeln (aus Äthyljodid). F: 156–157°.

N-Benzyl-isosalicylaldoxim  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Salicylaldehyd beim Erwärmen mit N-Benzyl-

hydroxylamin in Alkohol (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Nadeln oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102° (B., *B.* 26, 2626; NEUBAUER, *A.* 296, 194). — Spaltet sich beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wieder in Salicylaldehyd und N-Benzyl-hydroxylamin (B., *B.* 26, 2627). Liefert mit Acetylchlorid in Benzol oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 107° Acetylsalicylsäure-benzylamid (B., *B.* 26, 2628). Gibt beim Erwärmen mit 4 Mol Benzoylchlorid Benzoylsalicylsäure-benzylamid (B., *B.* 26, 2627); bei Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung entsteht O.N-Dibenzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (B., *B.* 26, 2629). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine violette bis schmutzigrüne Färbung (B., *B.* 26, 2626).

**N-Benzyl-2-benzoyloxy-isobenzaldoxim**  $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Benzoyloxy-benzaldoxim und N-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur unter Zusatz von Natriumdicarbonat (BECKMANN, *B.* 26, 2628). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 150°. — Wird beim Kochen mit 10%iger Natronlauge in N-Benzyl-isosalicylaldoxim und Benzoesäure gespalten. Lagert sich beim Kochen mit Benzoylchlorid in Benzoylsalicylsäure-benzylamid um.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-isosalicylaldoxim**  $C_{17}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot N \cdot C_{10}H_7$ , bzw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus Salicylaldehyd und N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (SCHEIBER, *J. pr.* [2] 78, 77). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 153°. Schwer löslich in Benzol und Äther.

**N-Aminoformyl-isosalicylaldoxim, Isosalicylaldoxim - N-carbonsäureamid, „Salicylcarbamidoxim“**  $C_8H_8O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Salicylaldehyd und Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) in verd. Salpetersäure (CONDUCHE, *A. ch.* [8] 13, 41). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 102—103° sowie bei Belichtung. Löslich in Aceton und Essigester; wird von warmen Lösungsmitteln zersetzt. Löslich in konz. Salpetersäure unterhalb 35°. Reagiert in alkoh. Lösung gegen Phenolphthalein sauer. — Liefert bei wochenlanger Einw. von Aluminium-amalgam in Alkohol [2-Oxy-benzyl]-harnstoff. Bei Einw. von wäßriger oder alkoholischer Salzsäure oder von überschüssiger verdünnter Kalilauge entsteht Salicylsäurenitril; beim Behandeln mit der äquimolekularen Menge Kalilauge bei niedriger Temperatur erhält man Salicylaldoxim und Indoxazen (S. 39); wird auch von alkoh. Kalilauge zersetzt. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine blauviolette Färbung.

### 3. 4-Oxy-isobenzaldoxim, 4-Oxy-benzisoaldoxim $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot NH$ .

**N-Methyl-4-oxy-isobenzaldoxim**  $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot N \cdot CH_3$  bzw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 4-Oxy-benzaldehyd mit salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin in wenig absol. Alkohol auf dem Wasserbad (BECKMANN, *A.* 365, 210). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer in Äther, leichter in Benzol und Alkohol. Löslich in Natriumcarbonat- und Natriumchlorid-Lösungen.

**N-Methyl-isoanisaldoxim**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot N \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Anisaldehyd beim Erwärmen mit salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin in wenig Alkohol (BECKMANN, *A.* 365, 208). Aus  $\beta$ -Anisaldehyd bei Einw. von Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2167; vgl. SCHEIBER, *A.* 365, 220). — Wasserfreie Krystalle (aus Ligroin), Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O. Schmilzt wasserhaltig bei 45° (G.; SCH., *A.* 365, 236), wasserfrei bei 76° (B.; SCH.). Das Hydrat ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (SCH.). Ist sehr hygroskopisch (SCH.). — Liefert bei Einw. von Phenylisocyanat in Benzol 2-Methyl-4-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1,2,4-oxdiazolidon-(5) (Syst. No. 4577) (B.) —  $C_9H_{11}O_2N + HCl$ . F: 183° (B.; SCH.). —  $C_9H_{11}O_2N + HBr$ . F: 170° (SCH.). —  $C_9H_{11}O_2N + HBr + H_2O$ . F: 136° (SCH.).

**N-Phenyl-isoanisaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \leq O \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus Anisaldehyd beim Erwärmen mit N-Phenyl-hydroxylamin in wenig Alkohol (PLANCHER, PICCINI, *R. A. L.* [5] 14 II, 39; BECKMANN, *A.* 365, 203). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (B., *A.* 367, 274), 118—119° (PL., PL.). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* 40, 1419. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Petroläther, leichter in Benzol (PL., PL.). —  $3C_{14}H_{13}O_2N + HI + 3I(?)$ . *B.* Aus dem Hydrojodid beim Einleiten von Jodwasserstoff (B., *A.* 367, 285). Goldgrüne Nadeln (aus Chloroform oder

Benzol). F: 123—124°. —  $2C_{14}H_{13}O_2N + HI + 2I$ . B. Beim Erwärmen von N-Phenyl-isoanisaldoxim mit Jod in Benzol und Lösen des zunächst entstandenen, unbeständigen Perjodids [grüne Krystalle; F: 110—111°] in kaltem Benzol (B., A. 367, 274). Rote Krystalle (aus Benzol). F: 133—134°. —  $C_{14}H_{13}O_2N + HI$ . Hellgelb. F: 94° (B., A. 367, 285). Ist in Lösung leicht zersetzlich.

**N-o-Tolyl-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus o-Tolylhydroxylamin und Anisaldehyd beim Erwärmen in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, A. 367, 273, 278). — F: 84—85°. —  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI + 2I$ . B. Aus 2 Mol N-o-Tolyl-isoanisaldoxim und 3 Atomen Jod in heißem Benzol (B., A. 367, 278). Rotviolette Krystalle (aus heißem Äthyljodid). F: 115—116°. Bei Einw. von kaltem Äthyljodid scheidet sich die Verbindung  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI + 4I$  ab. —  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI + 4I$ . B. Aus N-o-Tolyl-isoanisaldoxim bei Einw. von überschüssigem Jod (B.). Grüne Krystalle. F: 102—103°.

**N-m-Tolyl-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus m-Tolylhydroxylamin und Anisaldehyd beim Erwärmen in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, A. 367, 273, 280). — Nadeln. F: 88—89°. —  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI + 2I$ . B. Aus N-m-Tolyl-isoanisaldoxim beim Erwärmen mit Jod in Benzol (BECKMANN, A. 367, 280). Gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 120—121°. Leicht löslich in Äthylbromid und Chloroform, schwerer in Benzol.

**N-p-Tolyl-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus p-Tolylhydroxylamin und Anisaldehyd beim Erwärmen in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad (BECKMANN, A. 367, 273, 276). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 128—129°. —  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI$ . B. Aus N-p-Tolyl-isoanisaldoxim in Benzol beim Einleiten von Jodwasserstoff in der Kälte (B., A. 367, 287). Hellgelb. F: 77—78°. —  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI + 2I$ . B. Entsteht beim Erwärmen von N-p-Tolyl-isoanisaldoxim mit Jod in Benzol (B., A. 367, 276). Gelbrote Nadeln (aus Äthyljodid). F: 121—122°.

**N-Benzyl-4-oxy-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus 4-Oxybenzaldehyd und salzsaurem N-Benzylhydroxylamin beim Erwärmen in Alkohol in Gegenwart von Natriumdicarbonat (NEUBAUER, A. 298, 193). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203°. Unlöslich in Äther und Benzol. — Verhalten beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung: N.

**N-Benzyl-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus Anisaldehyd bei Einw. von N-Benzylhydroxylamin (BECKMANN, B. 23, 1690). Aus  $\beta$ -Anisaldoxim beim Behandeln mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (B., B. 23, 1689; GOLDSCHMIDT, B. 23, 2169). — Tafeln (aus Äther). F: 106,5° (G.), 109° (B., A. 367, 281). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (B., B. 23, 1689). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (G.) oder bei der Destillation mit Kalilauge (B., B. 23, 1689) Benzylamin. Lagert sich bei Einw. von Benzolsulfocchlorid in Benzol oder Kalilauge oder von Phthalylechlorid in Benzol bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen mit Pikrylchlorid in Anisoylbenzylamin um (B., B. 37, 4138, 4139). —  $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$ . Krystallpulver. F: 167—168° (Zers.) (B., B. 23, 1690). —  $2C_{15}H_{15}O_2N + HI + I_2$ . B. Aus N-Benzyl-isoanisaldoxim beim Erwärmen mit Jod in Benzol (B., A. 367, 281). Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°.

**N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-isoanisaldoxim**  $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin bei längerer Einw. von Anisaldehyd in Alkohol (BAMBERGER, RISING, B. 33, 3630, 3631). — Nadeln. F: 152—152,5°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in kaltem Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-isoanisaldoxim**  $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_{10}H_7$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus Anisaldehyd und N- $\alpha$ -Naphthylhydroxylamin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (SCHIEBER, J. pr. [2] 78, 76). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 159°. Ziemlich schwer löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1-Acetaminonaphthol-(2) (SCH., BRANDT, J. pr. [2] 78, 91). Gibt beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid 1-Benzaminonaphthol-(2) (SCH., B., J. pr. [2] 78, 87).

**N-[4-Methoxy-phenyl]-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur



Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus Anisaldehyd und N-[4-Methoxy-phenyl]-hydroxylamin in Alkohol (VORLÄNDER, B. 40, 1424). — Über das Auftreten verschiedener flüssiger und fester Formen vgl. V.

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-isoanisaldoxim**  $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \bigcirc \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus Anisaldehyd und N-[4-Äthoxy-phenyl]-hydroxylamin in Alkohol (VORLÄNDER, B. 40, 1424). — Über das Auftreten verschiedener flüssiger und fester Formen vgl. V.

**N-Aminiformyl-isoanisaldoxim, Isoanisaldoxim-N-carbonsäureamid**, „Anisalcabamidoxim“  $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \bigcirc \rangle N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus Anisaldehyd und Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) in verd. Salpetersäure (CONDUCHE, A. ch. [8] 13, 25). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Wasser), Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 133° (Zers.) (C., A. ch. [8] 13, 25). Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, löslich in Eisessig; 100 cm<sup>3</sup> Alkohol lösen bei 13° 2,4 g, bei 78° 39 g (C., A. ch. [8] 13, 26). Mol.-Refr. in Eisessig: C., A. ch. [8] 13, 93. — Zerfällt beim Erhitzen auf 135–140° in Anissäurenitril,  $\alpha$ -Anisaldoxim und Cyansäure (C., A. ch. [8] 13, 27). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Alkohol [4-Methoxy-benzyl]-harnstoff (C., A. ch. [8] 13, 30). Geht bei der Einw. von wäbr. Salzsäure in Anissäurenitril über; mit alkoh. Salzsäure entsteht salzsaures Anisamid (C., A. ch. [8] 13, 27). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder Barytwasser  $\alpha$ -Anisaldoxim und Kalium- bzw. Bariumcyanat (C., A. ch. [8] 13, 31).

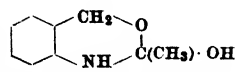
**Anisaldoximperoxyd** („p-Methoxyazobenzonylhyperoxyd“)  $C_{16}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \bigcirc \rangle N \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(:O) \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Konstitution nach WIELAND, Priv.-Mitt.; vgl. a. SEMPER, Diss. [München 1907], S. 40; CIUSA, PARISI, G. 53 [1923], 671 Anm. 8; 55 [1925], 416, 419. — B. Aus  $\alpha$ -Anisaldoxim bei Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung (PONZIO, BUSTI, C. 1906 II, 233; G. 36 II, 342), beim Einleiten von Stickoxyden in die eisgekühlte ätherische Lösung (P., B., G. 36 II, 343) oder beim Behandeln mit Äthyl- oder Amylnitrit in Äther unter Kühlung mit Wasser (FRANZEN, ZIMMERMANN, J. pr. [2] 73, 256). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 126° (Zers.) (P., B.; vgl. F., Z.). Unlöslich in Äther (P., B., G. 36 II, 343).

**N-Benzyl-3-nitro-4-methoxy-isobenzaldoxim, N-Benzyl-3-nitro-isoanisaldoxim**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot HC \langle \bigcirc \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Diese Konstitution schreiben BRADY, MANJUNATH, Soc. 125 [1924], 1062 der von CIUSA als O-Benzyläther des 3-Nitro- $\beta$ -anisaldoxims (Bd. VIII, S. 84) aufgefaßten Verbindung zu. — F: 203° (B., M.).

## 2. 2-Oxy-4-methyl-isobenzaldoxim $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot HC \langle \bigcirc \rangle NH$ .

**N-Phenyl-2-oxy-4-methyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot HC \langle \bigcirc \rangle N \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd und N-Phenyl-hydroxylamin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (PLANCHER, PICCININI, R. A. L. [5] 14 II, 40). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 160°.

**3. 2-Oxy-2-methyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_9H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Verbindungen, die vielleicht als Hydrochlorid  $C_9H_{11}O_2N + HCl$  bzw. Hydrobromid  $C_9H_{11}O_2N + HBr$  des 2-Oxy-2-methyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazins aufzufassen sind, s. bei 2-Acetamino-benzylalkohol, Bd. XIII, S. 618.

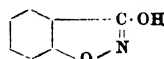


## 6. Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-9} O_2 N$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_7H_5O_2N$ .

1. **3-Oxy- $\alpha$ , $\beta$ -benzisoxazol, 3-Oxy-indoxazen**  $C_7H_5O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

**3-Methoxy- $\alpha$ , $\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd, O-Methyl-saccharin, Pseudosaccharinmethyläther**  $C_8H_7O_3NS = C_6H_4 \cdot \langle \bigcirc \rangle SO_2 \cdot N$ . B. Aus Pseudosaccharin-

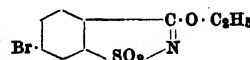




chlorid (S. 39) beim Kochen mit Methanol (JESURUN, *B.* 26, 2295). — Säulen (aus Methanol). F: 182—183 (unkorr.).

**3-Äthoxy- $\alpha\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd, O-Äthyl-saccharin, Pseudosaccharin-äthyläther**  $C_8H_9O_3NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(O \cdot C_2H_5) \\ SO_2 \end{smallmatrix} N$ . *B.* Aus Pseudosaccharinchlorid (S. 39) beim Kochen mit absol. Alkohol (JESURUN, *B.* 26, 2294; MASELLI, *G.* 30 II, 538). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). F: 217—218° (unkorr.) (J.), 225° (M.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; 1 Tl. löst sich bei 17,5° in 625, bei 78° in 68 Tln. Alkohol (J.). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Saccharin (S. 168) über; beim Kochen mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen entstehen zunächst die entsprechenden Alkalisalze des Saccharins, dann die des Benzoesäure-o-sulfamids (J.). Liefert bei Einw. von alkoh. Ammoniak Pseudosaccharinamid (S. 171) (J.).

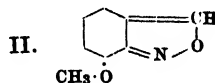
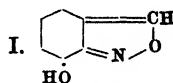
**6-Brom-3-äthoxy- $\alpha\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd, O-Äthyl-6-brom-saccharin, 6-Brom-pseudosaccharin-äthyläther**  $C_8H_7BrO_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-saccharin (S. 174) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit absol. Alkohol (REMSEN, BAYLEY, *Am.* 8, 233). — Gelbliche Krystalle. F: 199—199,5° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. Unlöslich in Salzsäure und Kaliumcarbonat-Lösung. — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge 6-Brom-saccharin zurück.



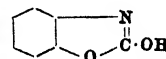
**2. 7-Oxy- $\beta\gamma$ -benzisoxazol, 7-Oxy-anthranil**  $C_7H_5O_2N$ , Formel I.

**7-Methoxy-anthranil**  $C_7H_7O_2N$ , Formel II.

*B.* Aus 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd beim Behandeln mit Zinn und Eisessig (FRIEDLAENDER, SCHREIBER, *B.* 28, 1385). — Angenehm riechendes Öl. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. —  $C_7H_7O_2N + HgCl_2$ . Krystalle (aus verd. Quecksilberchlorid-Lösung). F: 185°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird durch Wasser teilweise zerlegt.



**3. 2-Oxy-benzoxazol**  $C_7H_5O_2N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-benzoxazolin, Benzoxazolin, S. 177.



**2-Äthoxy-benzoxazol**  $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus salzsaurem 2-Aminophenol bei Einw. von Kohlensäure-diäthylester-imid (SANDMEYER, *B.* 19, 2655). Aus 2-Chlor-benzoxazol (S. 43) beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge (MACCOY, *Am.* 21, 122). — Eigenartig riechendes, brennend schmeckendes Öl. Kp: 225—230° (S.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (S.). Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTLEY, DOBBIE, PALIATSEAS, *Soc.* 77, 840, 845. Unlöslich in Alkalilauge (S.). — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (McC.) oder bei Einw. konz. Salzsäure (S.) in Benzoxazolin (S. 177) und Äthylchlorid zerlegt.

**2-Phenoxy-benzoxazol**  $C_{12}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzoxazol und Phenol (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 455). — F: 56°. Kp: 310°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**2-Mercapto-benzoxazol**  $C_7H_5ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot SH$  ist desmotrop mit Benzoxazolin, S. 181.

**2-Äthylmercapto-benzoxazol**  $C_9H_9ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Benzoxazolthion (S. 181) beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (v. CHELMICKI, *J. pr.* [2] 42, 444). — Krystalle. Schmilzt bei Handwärme. Kp: 265—270°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Alkalilaugen. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in 2-Amino-phenol, Äthylmercaptan und Kohlendioxyd zerlegt.

**Bis-[benzoxazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{14}H_9O_2N_2S_2 = [C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot S]_2$ . *B.* Aus Benzoxazolthion (S. 181) beim Behandeln mit Jod in alkoh. Natronlauge (v. CHELMICKI, *J. pr.* [2] 42, 443; *B.* 20, 179) oder mit Chlorkalk in salzsaurer Lösung (v. CH., *B.* 20, 179). — Blättchen. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit Alkalilaugen oder Säuren in Benzoxazolthion zurückverwandelt.

**2-Oxy-benzthiazol**  $C_7H_5ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot OH$  ist desmotrop mit Benzthiazolin, S. 182.

**2-Äthoxy-benzthiazol**  $C_8H_7ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-äthylester beim Erwärmen mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 80–90° (JACOBSON, *B.* 19, 1077, 1811). Aus 2-Chlor-benzthiazol (S. 44) beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 10). — Riecht angenehm. Krystalle. F: 25° (H.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (J.). Löslich in konz. Salzsäure (H.). Zeigt schwach basische Eigenschaften (H.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Äthylchlorid und Benzthiazolon (S. 182) (H.; J.). —  $2C_8H_7ONS + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen (H.).

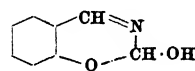
**2-Mercapto-benzthiazol**  $C_7H_5NS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot SH$  ist desmotrop mit Benzthiazolthion, S. 185.

**2-Methylmercapto-benzthiazol**  $C_8H_7NS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus Benzthiazolthion (S. 185) beim Behandeln mit Methyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 1791). — Riecht angenehm aromatisch. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 52°. Leicht löslich in konz. Säuren. —  $2C_8H_7NS_2 + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt.

**Bis-[benzthiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{14}H_8N_2S_4 = [C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot S]_2$ . *B.* Aus Benzthiazolthion (S. 185) beim Behandeln mit Kaliumdichromat in Eisessig (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 1791). — Schuppen (aus Benzol). F: 180° (H.), 186° (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1404). Löslich in heißem Benzol, unlöslich in Alkohol; unlöslich in Alkaliläugen (H.). — Beim Aufkochen mit alkoh. Alkalilauge entsteht Benzthiazolthion (J., F.).

## 2. Oxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$ .

1. **2-Oxy-5,6-benzo-1,3-oxazin**, Oxycumarazin  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. Salicylal-formamid  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot CHO$ , Bd. VIII, S. 47.



2. **2-Oxy-4,5-benzo-1,3-oxazin**  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Methylmercapto-4,5-benzo-1,3-thiazin**  $C_9H_7NS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot S \\ | \\ N = C \cdot S \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 189.

3. **3-Oxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_8H_7O_2N$ ,

Formel I bezw. II, ist desmotrop mit 3-Oxo- I. II.

**3-Methoxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ O - CH \end{smallmatrix}$  bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenmorpholons-(3) beim Erhitzen mit Methyljodid auf 115–120° (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 563). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{21}$ : 135–136°. — Gibt bei Einw. von feuchter Luft oder von verd. Salzsäure Phenmorpholon-(3). Ist gegen kalte Alkaliläugen beständig.

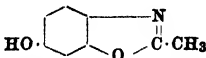
**3-Äthoxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5 \\ | \\ O - CH \end{smallmatrix}$  bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenmorpholons-(3) beim Erhitzen mit 2 Mol Äthyljodid auf 100–130° (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 564). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{16}$ : 135° bis 136°. — Wird durch Säuren zerlegt, ist gegen kalte Alkaliläugen beständig. Liefert bei Einw. von Aminen die entsprechenden N-Derivate des Phenmorpholon-(3)-imids.

**3-Isopropoxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot C \cdot O \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ O - CH \end{smallmatrix}$  bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenmorpholons-(3) beim Erhitzen mit Isopropyljodid auf 120–130° (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 564). — Unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{14}$ : 137–138°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder bei Einw. von Säuren unter Rückbildung von Phenmorpholon-(3).

**3-Isobutyloxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ O - CH \end{smallmatrix}$  bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenmorpholons-(3) bei längerem Erhitzen mit Isobutyljodid auf 120–140° (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 564). — Öl von durchdringendem Geruch.  $Kp_{21}$ : 160–164°.

**3-Isoamyloxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{O} \text{---} \text{CH} \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenmorpholons (3) bei längerem Erhitzen mit Isoamyljodid auf 130—150° (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 565). — Unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{21}$ : 174—175°.

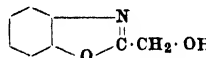
**4. 6-Oxy-2-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Acetoxy-2-methyl-benzoxazol (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (HENRICH, WAGNER, *B.* 35, 4205). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 193°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit alkal. Benzoldiazoniumchlorid-Lösung 5(oder 7)-Benzolazo-6-oxy-2-methyl-benzoxazol (Syst. No. 4393).



**6-Methoxy-2-methyl-benzoxazol**  $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Diacetyl-amino-resorcin-1-methyläther-3-acetat durch Destillation bei 200—240° (HENRICH, RHODIUS, *B.* 35, 1480). — Nadeln (aus Ligroin). *F*: 57°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leichter in Ligroin, Essigester und Äther, sehr leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Unlöslich in Kalilauge.

**6-Acetoxy-2-methyl-benzoxazol**  $C_{10}H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ . *B.* Bei der trocknen Destillation von 4-Diacetyl-amino-resorcin-diacetat (HENRICH, WAGNER, *B.* 35, 4205). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F*: 55°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, mäßig in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

**5. 2-Oxymethyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Phenoxymethyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und Phenoxyessigsäure beim Erhitzen auf 170—180° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 294). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). *F*: 146—147°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2-Amino-phenol.

**2-p-Kresoxymethyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und p-Kresoxyessigsäure beim Erhitzen auf 170° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 294). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). *F*: 142—143°. Schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2-Amino-phenol zurück.

**2-Carvacroxymethyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und Carvacroxyessigsäure beim Erhitzen auf 180° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 295). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 195° bis 197°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Löst sich in warmer verdünnter Natronlauge und wird durch Zusatz von Säuren ausgefällt. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2-Amino-phenol zurück.

**2-Thymoxymethyl-benzoxazol**  $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und Thymoxyessigsäure beim Erhitzen auf 170° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 295). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Aceton + Petroläther). *F*: 191—192°. Mäßig löslich in Aceton, schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2-Amino-phenol.

**2-α-Naphthoxymethyl-benzoxazol**  $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und α-Naphthoxyessigsäure beim Erhitzen auf 180° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 296). — *F*: 220°. Schwer löslich in Benzol.

**2-β-Naphthoxymethyl-benzoxazol**  $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und β-Naphthoxyessigsäure beim Erhitzen auf 180° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 296). — *F*: 204°. Schwer löslich in Benzol.

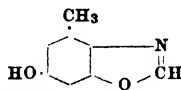
**2-[(2-Methoxy-phenoxy)-methyl]-benzoxazol**  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und 2-Methoxy-phenoxyessigsäure beim Erhitzen auf 170° (COHN, *J. pr.* [2] 64, 295). — Krystalle (aus Eisessig oder aus Alkohol). *F*: 143—144°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol, leicht in Eisessig.

Löslich in Alkalilaugen, wird auf Zusatz von Schwefelsäure aus der Lösung ausgefällt. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2-Amino-phenol zurück.

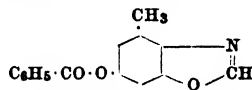
**2-[(2-Methoxy-4-allyl-phenoxy)-methyl]-benzoxazol, 2-Eugenoxymethyl-benzoxazol**  $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Amino-phenol und 2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure beim Erhitzen auf  $130^\circ$  (COHN, *J. pr.* [2] 64, 296). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 111–113°. Schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2-Amino-phenol zurück.

**2-[(2-Amino-phenyl)-mercaptomethyl]-benzthiazol**  $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Amino-thiophenol und Bromacetyl bromid in Äther (UNGER, *B.* 30, 608; U., GRAFF, *B.* 30, 2398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 88° bis 89° (U.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin; leicht löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Kalilauge (U.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure Benzthiazol (U., G.). — Beim Diazotieren in konz. Salzsäure und Kuppeln mit alkal.  $\beta$ -Naphthol-Lösung entsteht eine orangefarbene Verbindung (U., G.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol) (U., G.). —  $C_{14}H_{12}N_2S_2 + HBr + H_2O$ . Krystalle (aus Benzol + Alkohol). *F:* 197° (U.).

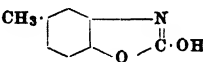
**6. 6-Oxy-4-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Formamino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol durch trockne Destillation bei  $280-290^\circ$  (HENRICH, *M.* 19, 514). — Blättchen (aus Benzol). *F:* 162–163°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in kaltem Alkohol und kaltem Äther, löslich in heißem Benzol, heißem Ligroin und heißem Chloroform. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure salzsaures 2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol. Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 5(oder 7)-Benzolazo-6-oxy-4-methyl-benzoxazol (Syst. No. 4393).



**6-Benzoyloxy-4-methyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-4-methyl-benzoxazol beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (HENRICH, *M.* 19, 516). — Krystalle (aus Ligroin). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, heißem Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Unlöslich in Kalilauge und Natriumcarbonat-Lösung. — Wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt.



**7. 2-Oxy-5-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Methyl-benzoxazol, S. 193.



**2-Mercapto-5-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7ONS =$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C \cdot SH$  ist desmotrop mit 5-Methyl-benzoxazolthion, S. 194.

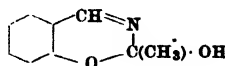
### 3. Oxy-Verbindungen $C_8H_7O_3N$ .

**1. 2-[4-Oxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_8H_7O_3N =$   $H_2C-N$   
 $H_2C \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot OH$

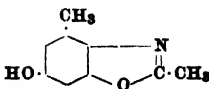
**2-[4-Methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{10}H_{11}O_3N =$   $H_2C-N$   
 $H_2C \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-anisamid bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge (REHLÄNDER, *B.* 27, 2156). — Blättchen (aus Ligroin). *F:* 63°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther. —  $C_{10}H_{11}O_3N + HCl + AuCl_3$ . *F:* 164–166°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_{10}H_{11}O_3N + C_6H_3O_7N_3$ . *F:* 192°. Unlöslich in Wasser.

**2-[4-Methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{10}H_{11}ONS =$   $H_2C-N$   
 $H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Thioanisäure-amid mit Äthylenbromid (REHLÄNDER, *B.* 27, 2160). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). *F:* 54,5°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther. — Ist mit Wasserdampf nicht unzersetzt flüchtig. —  $2C_{10}H_{11}ONS + 2HCl + PtCl_4$ . *F:* 213° (Zers.). — Pikrat  $C_{10}H_{11}ONS + C_6H_3O_7N_3$ . *F:* 187°.

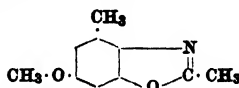
**2. 2-Oxy-2-methyl-5,6-benzo-1,3-oxazin**, Oxy-methylcoumarazin  $C_9H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. Salicylal-acetamid  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO \cdot CH_3$ , Bd. VIII, S. 47.



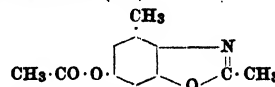
**3. 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoxazol**  $C_9H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Acetamino-3,5-diacetoxy-1-methyl-benzol beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HENRICH, *M.* 19, 509). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F.* 210°. Schwer löslich in heißem Benzol und siedendem Petroläther, löslich in heißem Äther, heißem Alkohol und heißem Chloroform, sehr leicht in Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Rohr entstehen 2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol und Essigsäure.



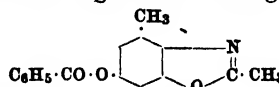
**6-Methoxy-2,4-dimethyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Acetamino-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol durch Destillation bei 255–260° (HENRICH, *B.* 32, 3420; *M.* 22, 244). Aus 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoxazol beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (H., *B.* 32, 3420; *M.* 22, 246). — Riecht charakteristisch gewürzig. Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.* 71,5–72° (H.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, leicht in Methanol, Benzol und Eisessig, löslich in heißem Ligroin; unlöslich in Alkalilauge (H., *M.* 22, 246). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° das Hydrochlorid des 2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzols (H.).



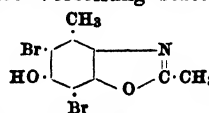
**6-Acetoxy-2,4-dimethyl-benzoxazol**  $C_{11}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Acetamino-3,5-diacetoxy-1-methyl-benzol durch trockene Destillation bei 272–286° (HENRICH, *M.* 19, 510). Entsteht auch beim Behandeln von 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoxazol mit Essigsäureanhydrid (H.). — Nadeln (aus Ligroin). *F.* 65°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, leicht in Alkohol, heißem Ligroin und Eisessig.



**6-Benzoyloxy-2,4-dimethyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoxazol beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (HENRICH, *M.* 19, 511). — Krystalle (aus Ligroin). *F.* 108° bis 110°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, löslich in absol. Alkohol und heißem Petroläther. — Ist gegen kalte Natronlauge und kalte Natriumcarbonat-Lösung beständig, beim Erwärmen findet Verseifung statt.

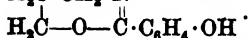


**5,7-Dibrom-6-oxy-2,4-dimethyl-benzoxazol**  $C_9H_7O_2NBr_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4,6-Dibrom-2-amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge (HENRICH, MEYER, DORSCHKY, *B.* 37, 1426). — Krystalle (aus Benzol). *F.* 221–222°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, löslich in Essigester, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin.

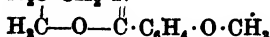


#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{11}O_2N$ .

**1. 2-[4-Oxy-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1,3-oxazin**  $C_{10}H_{11}O_2N$  =  $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$

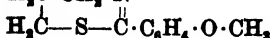


**2-[4-Methoxy-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1,3-oxazin**  $C_{11}H_{13}O_2N$  =  $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$



*B.* Aus N-[γ-Brom-propyl]-anisamid bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge (REHLÄNDER, *B.* 27, 2157). — Öl. —  $C_{11}H_{13}O_2N + HBr$ . Krystalle (aus Alkohol). *F.* 143°. —  $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . *F.* 187–188° (Zers.). Schwer löslich. — Pikrat  $C_{11}H_{13}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . *F.* 131–133°.

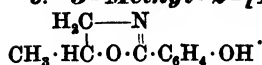
**2-[4-Methoxy-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1,3-thiasin**  $C_{11}H_{13}ONS$  =  $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$



*B.* Aus Thioanisäure-amid beim Kochen mit Trimethylenchlorobromid (REHLÄNDER, *B.* 27, 2160). — Krystalle (aus Ligroin). *F.* 46°. —  $2C_{11}H_{13}ONS + 2HCl + PtCl_4$ . *F.* 204° (Zers.). Schwer löslich. — Pikrat  $C_{11}H_{13}ONS + C_6H_5O_7N_3$ . *F.* 107° bis 108°. Schwer löslich.

**2. 5-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-oxazolin**  $C_{10}H_{11}O_2N$  =  $H_2C \cdot N$

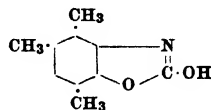
*B.* Aus N-Allyl-salicylamid beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (DIELS, BECCARD, *B.* 39, 4128). — Hellgelbes Öl von charakteristischem Geruch. —  $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.* 161° (kor.). — Kaliumsalz. Nadeln. — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen.

3. 5-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{10}H_{11}O_2N =$ 5-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{11}H_{13}O_2N =$ 

$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$  B. Aus N-[ $\beta$ -Brom-propyl]-anisamid bei kurzem Kochen in alkoh. Kalilauge (REHLÄNDER, B. 27, 2157). — Öl. —  $C_{11}H_{13}O_2N + HBr$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. —  $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . F: 201°. — Pikrat  $C_{11}H_{13}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . F: 177°.

4. 2-Oxy-4.5.7-trimethyl-benzoxazol  $C_{10}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.2-Mercapto-4.5.7-trimethyl-benzoxazol  $C_{10}H_{11}ONS =$ 

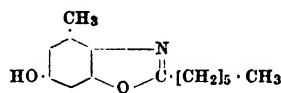
$(CH_3)_3C_6H \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot SH$  ist desmotrop mit 4.5.7-Trimethyl-benzoxazolin, S. 197.

Bis-[4.5.7-trimethyl-benzoxazolyl-(2)]-disulfid  $C_{20}H_{20}O_2N_2S_2 =$ 

$\left[ (CH_3)_3C_6H \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot S \right]_2$ . B. Aus dem Natriumsalz des 2-Mercapto-4.5.7-trimethyl-benzoxazols (S. 197) beim Behandeln mit Jod in Alkohol (JACOBSON, SCHENKE, B. 22, 3238). — Prismen (aus Chloroform). F: 150—151°. Fast unlöslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, löslich in Benzol und Chloroform. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in das Kaliumsalz des 2-Mercapto-4.5.7-trimethyl-benzoxazols zurückverwandelt.

5. 6-Oxy-4-methyl-2-n-hexyl-benzoxazol  $C_{14}H_{19}O_2N$ ,

s. nebenstehende Formel. B. Aus salzsaurem 2-Amino-3.5-dioxy-1-methyl-benzol durch Kondensation mit Önanthensäurechlorid und nachfolgendes Verseifen (HENRICH, OPFERMANN, B. 37, 3109). — Gelbliche Nadeln. F: 99°.

7. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-11}O_2N$ .1. Oxy-Verbindungen  $C_9H_7O_2N$ .

1. 5-Oxy-3-phenyl-isoxazol  $C_9H_7O_2N = \begin{array}{c} HC-C_6H_5 \\ | \\ HO \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N} \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5), S. 200.

5-Methoxy-3-phenyl-isoxazol(P)  $C_{10}H_9O_2N = \begin{array}{c} HC-C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N} \end{array}$  (?). B. Beim Erhitzen des Silbersalzes des 3-Phenyl-isoxazolons-(5) mit Methyljodid auf dem Wasserbad (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 75, 958; R., STAPLETON, Soc. 77, 248; vgl. MOUREU, LAZENEC, Bl. [4] 1, 1080; OLIVERI-MANDALA, COPPOLA, R. A. L. [5] 20 I [1911], 248). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72° (R., C.). Sehr schwer löslich in Äther (R., C.).

5-Benzoyloxy-3-phenyl-isoxazol  $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} HC-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N} \end{array}$  s. bei 3-Phenyl-isoxazolon-(5), S. 201.

2. 5-Oxy-2-phenyl-oxazol  $C_9H_7O_2N = \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ HO \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$

5-Äthoxy-2-phenyl-oxazol  $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$  siehe bei den Umwandlungsprodukten des Hippursäureäthylesters, Bd. IX, S. 233.

5-Phenoxy-2-phenyl-oxazol  $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$  siehe bei Hippursäurephenylester, Bd. IX, S. 234.


2. Oxy-Verbindungen  $C_{10}H_9O_2N$ .

1. **4-Oxy-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-phenyl-isoxazol**  $C_{10}H_9O_2N =$   
 $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ .

**Bis-[3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-phenyl-isoxazolyl-(4)]-disulfid**  $C_{20}H_{18}O_2N_2S_2 =$   
 $\left[ \begin{array}{c} -\text{S} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \right]_2$  oder  $\left[ \begin{array}{c} -\text{S} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \right]_2$ . B. Aus Dithio-bis-benzoylaceton  
 (Bd. VIII, S. 292) beim Erwärmen mit Hydroxylamin in verd. Alkohol + Äther auf dem  
 Wasserbad (VAILLANT, *Bl.* [3] 23, 36). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 91–92°.

2. **5-Oxy-4-methyl-2-phenyl-oxazol**  $C_{10}H_9O_2N =$   $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  ist desmo-  
 trop mit 4-Methyl-2-phenyl-oxazol-(5), S. 210.

**5-Phenoxy-4-methyl-2-phenyl-oxazol**  $C_{16}H_{13}O_2N =$   $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  s. bei  
 Benzoyl-dl-alanin-phenylester, Bd. IX, S. 248.

3.  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[ $\alpha$ -furyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -pyridyl]-äthan,  $\alpha$ -Furyl- $\alpha$ -picolyl-carbinol,  $\alpha$ -Furyl- $\alpha$ -picolyl-alkin**   $\text{HC} - \text{CH}$   
 $C_{11}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus  $\alpha$ -Picolin und Fur-  
 fulol beim Erhitzen mit Wasser auf 140–150° (KLEIN, *B.* 23, 2693). — Gelbliche Krystalle  
 von charakteristischem Geruch. F: 41–43°.  $Kp_{20}$ : 164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther  
 und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft, auch unter Ausschluß  
 des Lichts, dunkelbraun. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol  $\alpha$ -Furyl-  
 $\alpha$ -picecolyl-alkin (S. 104). —  $C_{11}H_{11}O_2N + HI + CdI_2$ . Gelbrote Blättchen. —  $C_{11}H_{11}O_2N +$   
 $HCl + HgCl_2$  (bei 110°). Nadeln. F: 147–150°. —  $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 110°).  
 Bräunlichgelbe Nadeln. F: 160–162° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{11}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe  
 Nadeln. F: 157–160°.

**O-Acetylderivat**  $C_{13}H_{13}O_3N = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5O$ . B. Aus  $\alpha$ -Furyl-  
 $\alpha$ -picolyl-alkin (s. o.) beim Behandeln mit Acetylchlorid (KLEIN, *B.* 23, 2695). — Dunkelrot-  
 braunes Öl. —  $C_{13}H_{13}O_3N + HCl + HgCl_2$  (bei 110°). Gelbliche Nadeln. F: 152–155° (Zers.).  
 —  $2C_{13}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 110°). Bräunliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 163°  
 bis 165°.

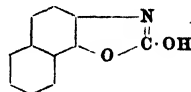
**O-Benzoylderivat**  $C_{18}H_{15}O_3N = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5O$ . B. Aus  $\alpha$ -Fu-  
 ryl- $\alpha$ -picolyl-alkin (s. o.) beim Behandeln mit Benzoesäureanhydrid (KLEIN, *B.* 23, 2695). —  
 Hellbraune Krystalle. F: 47–49°. —  $C_{18}H_{15}O_3N + HCl + HgCl_2$  (bei 110°). Hellgelbe Nadeln  
 (aus verd. Salzsäure). —  $2C_{18}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Braune Nadeln (aus verd. Salzsäure).  
 F: 140–145° (Zers.).

8. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-15}O_2N$ .1. Oxy-Verbindungen  $C_{11}H_7O_2N$ .

1. **2-Oxy-[naphtho-2'1':4.5-oxazol]**<sup>1)</sup>  $C_{11}H_7O_2N$ , s. neben-  
 stehende Formel.

2. **Mercapto-[naphtho-2'1':4.5-oxazol]**  $C_{11}H_7ONS =$

$C_{10}H_6 < \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \end{array} > \text{C} \cdot \text{SH}$  ist desmotrop mit [Naphtho-2'1':4.5-oxazolthion], Syst. No. 4281.



**2-Oxy-[naphtho-2'1':4.5-thiazol]**  $C_{11}H_7ONS = C_{10}H_6 < \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S} \end{array} > \text{C} \cdot \text{OH}$  ist desmotrop mit  
 [Naphtho-2'1':4.5-thiazolon], Syst. No. 4281.

**2-Äthoxy-[naphtho-2'1':4.5-thiazol]**  $C_{13}H_{11}ONS = C_{10}H_6 < \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S} \end{array} > \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B.  
 Durch Oxydation von  $\beta$ -Naphthyl-thiocarbaminsäure-O-äthylester mit Kaliumferricyanid in  
 warmer verdünnter Natronlauge (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2365). — Tafeln (aus Alkohol).  
 F: 78–79°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in  
 kaltem Ligroin. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure [Naphtho-2'1':4.5-thiazolon].

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

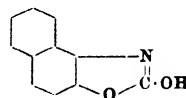
**2-Mercapto-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]**  $C_{11}H_7NS_2 = C_{10}H_6 \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot SH$  ist desmotrop mit [Naphtho-2'.1':4.5-thiazolthion], Syst. No. 4281.

**2-Methylmercapto-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]**  $C_{12}H_9NS_2 = C_{10}H_6 \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot S \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei [Naphtho-2'.1':4.5-thiazol-thion], Syst. No. 4281.

**Bis-[naphtho-2'.1':4.5-thiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{22}H_{12}N_2S_4 = [C_{10}H_6 \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot S]_2$ . *B.* Durch Oxydation von [Naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1409). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Chloroform). *F*: 180°.

**2. 2-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]**<sup>1)</sup>  $C_{11}H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

**2-Mercapto-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]**  $C_{11}H_7ONS = C_{10}H_6 \langle \underset{O}{N} \rangle C \cdot SH$  ist desmotrop mit [Naphtho-1'.2':4.5-oxazolthion], Syst. No. 4281.



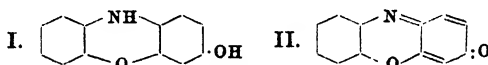
**Bis-[naphtho-1'.2':4.5-oxazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{22}H_{12}O_2N_2S_2 = [C_{10}H_6 \langle \underset{O}{N} \rangle C \cdot S]_2$ . *B.* Beim Behandeln von [Naphtho-1'.2':4.5-oxazolthion] (Syst. No. 4281) mit Jod in alkoh. Lösung (JACOBSON, *B.* 21, 419). — Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Eisessig). Fast unlöslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig.

**2-Mercapto-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]**  $C_{11}H_7NS_2 = C_{10}H_6 \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot SH$  ist desmotrop mit [Naphtho-1'.2':4.5-thiazolthion], Syst. No. 4281.

**Bis-[naphtho-1'.2':4.5-thiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{22}H_{12}N_2S_4 = [C_{10}H_6 \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot S]_2$ . *B.* Durch Oxydation von [Naphtho-1'.2':4.5-thiazolthion] mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (JACOBSON, *B.* 21, 2626; J., FRANKENBACHER, *B.* 24, 1408). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 194° (J., F.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (J., F.).

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$ .

**1. 2-Oxy-phenoxazin**  $C_{12}H_9O_2N$ , Formel I.



**Phenoxazon (Phenazoxon)**  $C_{12}H_9O_2N$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* 38, 2958; 39, 922; *A.* 414 [1918], 157, 164; DECKER, WÜRSCH, *B.* 39, 2653. Vgl. a. die Ausführungen über die Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenoxazine, Syst. No. 4344. — *B.* Durch Oxydation von Phenoxazin (S. 62) mit überschüssigem Eisenchlorid in essigsaurer Lösung, Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und nachfolgendes Kochen (KEHRMANN, SAAGER, *B.* 35, 341). — Goldbraune Blättchen (aus Wasser). *F*: 216—217° (K., S.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und in siedendem Wasser mit orangeroter Farbe; unlöslich in Alkalien (K., S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht rötlichbraun, in dicker Schicht schmutzgrün und wird auf Zusatz von Wasser erst rotbraun, dann hell orange gelb (K., S.).

**2-Oxy-phenthiazin, „Oxythiodiphenylamin“**  $C_{12}H_9ONS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 4-Oxy-diphenylamin mit Schwefel (BERNTSEN, *A.* 230, 182, 184). — Grünliche oder bräunliche Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (*B.*). — Oxydiert sich an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, sowie bei Einw. von Eisenchlorid in salzsaurer Lösung zu einer braunen, amorphen Verbindung  $(C_{12}H_9ONS)_x$  (?) (unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln), die durch Zinnchlorür und wäßrig-alkoholische Salzsäure oder durch Schwefelammonium-Lösung und Alkohol wieder zu 2-Oxy-phenthiazin reduziert wird (*B.*; vgl. KEHRMANN, *A.* 322, 52).

**Phenthiazon (Phenasthion), „Thiazon“, „Azthion“**  $C_{12}H_9ONS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Thiodiphenylamin (S. 63) mit Eisenchlorid in siedendem verdünntem Alkohol (KEHRMANN, *A.* 322, 54). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Amino-phenazthioniumchlorid (Syst. No. 4344) mit verd. Soda-Lösung (K., *A.* 322, 53). — Rotbraune Blättchen (aus Benzol).

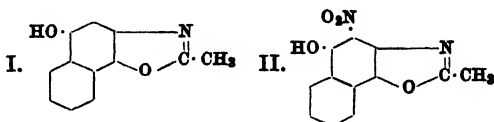
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



F: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig mit gelblich fuchsinroter Farbe. Unlöslich in Alkalilauge. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht rosenschwarz, in dicker Schicht dunkelgrün; sie wird nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser in dünner Schicht grün, in dicker rot, nach weiterem Zusatz von Wasser erst dunkelrot, zuletzt fuchsinrot.

2. 4'-Oxy-2-methyl-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup> C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Formel I.

3'-Nitro-4'-oxy-2-methyl-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol] C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Formel II. B. Beim Kochen von 3'-Nitro-4'-amino-2-methyl-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol] mit sehr verd. Kalilauge (MEERSON, B. 21, 1198). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Zers.).



3. 3-Oxy-1- $\alpha$ -pyrroleninylden-phthalan, „Pyrrolenhydrophthalid“ bzw. 2-[2-Formyl-benzoyl]-pyrrol, [2-Formyl-phenyl]- $\alpha$ -pyrrol-keton C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Formel III bzw. IV, bzw. weitere desmotrope Form. B. Bei der III.

Reduktion von Pyrrolenphthalid HC=CH O·CH(OH) HC:N=C=C (IV. HC—CH OHC HC·NH C=CO). (Syst. No. 4282) mit Natriumamalgam und Wasser (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 21, 1554; vgl. B. 19, 2206). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Äther beim Verdunsten). Rhomboedrisch (Fock, B. 21, 1555; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 532). F: 118°. Unlöslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt ein krystallinisches Silbersalz, das sich am Licht rasch dunkel färbt und sich beim Trocknen unter Explosion zersetzt.

## 9. Monooxy-Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n-17</sub>O<sub>2</sub>N.

### 1. Oxy-Verbindungen C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N.

1. 3-[4-Oxy-phenyl]- $\alpha,\beta$ -benzisoxazol, 3-[4-Oxy-phenyl]-indoxazen C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, s. nebenstehende Formel.

3-[4-Methoxy-phenyl]-indoxazen C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . B. Beim

Erhitzen von 2'-Brom-4-methoxy-benzophenon-oxim mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (HEIDENREICH, B. 27, 1455). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—101°.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-indoxazen C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . B. Beim

Erhitzen von 2'-Brom-4-äthoxy-benzophenon-oxim mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (HEIDENREICH, B. 27, 1455). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 59—61°.

2. 3-[4-Oxy-phenyl]- $\beta,\gamma$ -benzisoxazol, 3-[4-Oxy-phenyl]-anthranil C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Formel V.

5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl, Formel VI.



Zur Konstitution vgl. ZINCKE, SIEBERT, B. 39, 1930; BAMBERGER, B. 42, 1714, 1716 Anm. — B. Durch Einw. von Chlorwasserstoff oder Phosphorylchlorid auf 2-Nitro-benzaldehyd und Phenol in Eisessig (GUYOT, HALLER, Bl. [3] 31, 531; Z., S., B. 39, 1932). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 241° (Z., S.). Sublimierbar (Z., S.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Benzin (Z., S.); die Lösungen sind gelb (G., H.). Alkoholische Lösungen nehmen auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak intensiv grüne Fluoreszenz an (G., H.; Z., S.). Löslich in heißer Soda-Lösung, sehr leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (Z., S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol oder Eisessig 5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon (Z., S.). Gibt beim Behandeln mit 62%iger Schwefelsäure und 10%iger Natriumnitrit-Lösung eine Diazoverbindung, die mit alkal.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

$\alpha$ -Naphthol-Lösung einen roten Farbstoff liefert (B.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak einen zinnoberroten Niederschlag (G., H.).

**5-Chlor-3-[4-methoxy-phenyl]-anthranil**  $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_5Cl \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \cdot O \cdot CH_3$ .

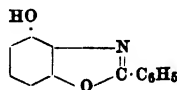
B. Aus 5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil durch Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge oder durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (GUYOT, HALLER, *Bl.* [3] 31, 532). — Gelbe Nadeln. F: 144°.

**5-Chlor-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-anthranil**  $C_{20}H_{14}O_3NCl = C_6H_5Cl \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von 5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil in alkal. Lösung mit Benzylchlorid (GUYOT, HALLER, *Bl.* [3] 31, 532). — Krystalle. F: 142°.

**5-Chlor-3-[4-acetoxy-phenyl]-anthranil**  $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_5Cl \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von 5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 39, 1933). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

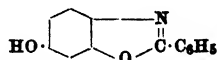
**5-Chlor-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-anthranil**  $C_{20}H_{12}O_3NCl = C_6H_5Cl \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ O \end{smallmatrix} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Schütteln von 5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil in Alkalilauge mit Benzoylchlorid (GUYOT, HALLER, *Bl.* [3] 31, 532). — Krystalle. F: ca. 231°.

**3. O.N-Benzenyl-[2-amino-resorcin], 4-Oxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 782) mit Benzoylchlorid und nachfolgende Verseifung (HENRICH, OFFERMANN, *B.* 37, 3110). — Warzen (aus Benzol). F: 138—139°.



**4-Benzoyloxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ . B. Neben 2-Benzamino-resorcin bei der Reduktion von 2-Nitro-resorcin-dibenzoat mit Eisenpulver in Eisessig (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* 39, 326). — Blättchen (aus Petroläther). F: 140°.

**4. O.N-Benzenyl-[4-amino-resorcin], 6-Oxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 6-Benzoyloxy-2-phenyl-benzoxazol mit alkoh. Kalilauge (HENRICH, *M.* 19, 498; H., WAGNER, *B.* 35, 4202). — Krystalle (aus Benzol). F: 216—217° (H.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol (H.). Löslich in Alkalilaugen mit blaugrüner Fluoreszenz, durch Kohlendioxyd färbbar (H., W.).



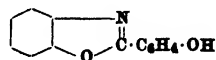
**6-Methoxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Destillation von 4-Benzamino-resorcin-1-methyläther (Bd. XIII, S. 785) (HENRICH, RHODIUS, *B.* 35, 1481). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in Wasser.

**6-Äthoxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen von salzsaurem 4-Amino-resorcin-1-äthyläther mit Benzoylchlorid und nachfolgende Destillation (HENRICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 327). Bei der Destillation von 4-Benzamino-resorcin-1-äthyläther (H., SCH.). — Tafeln (aus Ligroin). F: 64—66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösungen fluorescieren.

**6-Benzoyloxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-resorcin mit überschüssigem Benzoylchlorid (HENRICH, WAGNER, *B.* 35, 4201; vgl. H., *M.* 19, 498). Bei der Destillation von 4-Benzamino-resorcin-dibenzoat (H., W.). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 118,5° (H., W.). Leicht löslich

in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Essigester, schwer in Ligroin (H., W.).

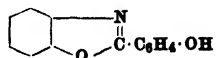
5. 2-[2-Oxy-phenyl]-benzoxazol  $C_{13}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



2-[2-Oxy-phenyl]-bensthiazol  $C_{13}H_9ONS$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-thiophenol mit Salicylaldehyd (A. W. HOFMANN, B. 13, 1237). Beim Erhitzen von Salicylsäureanilid mit Schwefel (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Löslich in konz. Salzsäure (unter Bildung eines unbeständigen Hydrochlorids) und in Alkaliläugen; die alkal. Lösungen zeigen namentlich bei Gegenwart von Alkohol bläuliche Fluoreszenz. — Wird beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in 2-Amino-thiophenol und Salicylsäure gespalten.

6. 2-[4-Oxy-phenyl]-benzoxazol  $C_{13}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



2-[4-Methoxy-phenyl]-bensthiazol  $C_{14}H_{11}ONS$  =

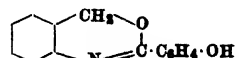
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Oxydation von [4-Methoxy-thiobenzoessäure]-anilid mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (TUST, GATTERMANN, B. 25, 3529; G., J. pr. [2] 59, 578). — Nadeln (aus Eisessig). F: 134—135° (T., G.). Unlöslich in Alkaliläugen (T., G.).

2-[4-Äthoxy-phenyl]-bensthiazol  $C_{15}H_{13}ONS$  =  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (TUST, GATTERMANN, B. 25, 3529; G., J. pr. [2] 59, 578). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 120° (T., G.).

2-[4-Äthylmercapto-phenyl]-bensthiazol  $C_{15}H_{13}NS_2$  =  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Durch Oxydation von [4-Äthylmercapto-thiobenzoessäure]-anilid mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (AUWERS, BEGER, B. 27, 1740). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$ .

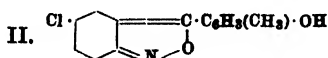
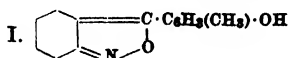
1. 2-[4-Oxy-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



2-[4-Methoxy-phenyl]-4.5-benzo-1.3-thiazin  $C_{14}H_{11}ONS$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-benzylchlorid mit 4-Methoxy-thiobenzamid auf 160° (KIPPENBERG, B. 30, 1143). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124,5°. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure. — Hydrochlorid. F: 212° (Zers.).

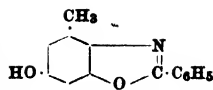
2. 3-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-β,γ-benzisoxazol, 3-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-anthranil  $C_{14}H_{11}O_2N$ , Formel I.



5-Chlor-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-anthranil  $C_{14}H_{10}O_2NCl$ , Formel II. B. Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 2-Nitro-benzaldehyd und p-Kresol in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, B. 39, 1936). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Z., S.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin (Z., S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol oder Eisessig 5'-Chlor-2'-amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon (Bd. XIV, S. 241) (Z., S.). Gibt beim Behandeln mit 62%iger Schwefelsäure und 10%iger Natriumnitrit-Lösung eine Diazo-Lösung, die mit alkal. α-Naphthol-Lösung einen roten Azofarbstoff liefert (BAMBERGER, B. 43, 1715).

5-Chlor-3-[6-acetoxy-3-methyl-phenyl]-anthranil  $C_{16}H_{13}O_4NCl$  =  $C_6H_4Cl \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix}$ . B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, SIEBERT, B. 39, 1936). — Blättchen (aus Eisessig). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3. **6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzamino-3,5-dibenzoyloxy-1-methyl-benzol durch Destillation und nachfolgende Verseifung (HENRICH, *M.* 19, 496). Beim Verseifen von 6-Benzoyloxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (H., *B.* 30, 1105). — Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). *F.* 241—242° (H., *M.* 19, 496). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in kaltem Petroläther; löslich in Alkalilaugen mit goldgelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz (H., *B.* 30, 1105). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° in Benzoesäure und 2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol gespalten (H., *M.* 19, 497).

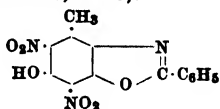


**6-Methoxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{13}O_2N$  =  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzamino-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol auf 230° (HENRICH, *M.* 22, 248). Durch Kochen von 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (H., *M.* 22, 249; H., OFFERMANN, *B.* 37, 3110). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 98° (H., O.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (H., O.). Die Lösungen in Alkohol und in konz. Schwefelsäure fluorescieren schwach (H., *M.* 22, 249; H., O.).

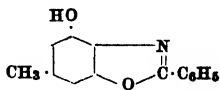
**6-Acetoxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{15}H_{13}O_3N$  =  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol mit Acetanhydrid (HENRICH, *B.* 30, 1106). — Nadeln (aus Eisessig oder Petroläther). *F.* 113—114°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Petroläther und Eisessig.

**6-Benzoyloxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{21}H_{15}O_3N$  =  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem 2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol mit Benzoylchlorid (HENRICH, *B.* 30, 1105). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 133° (H.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Petroläther, sehr schwer in kaltem Alkohol und Eisessig (H.). Die Lösungen in Alkohol und in konz. Schwefelsäure fluorescieren schwach (H., OFFERMANN, *B.* 37, 3110).

**5,7-Dinitro-6-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{14}H_9O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol in konz. Salpetersäure (HENRICH, *M.* 19, 499). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). Zersetzt sich bei 188—189°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroin, ziemlich schwer in Äther und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° wird Benzoesäure abgespalten.



4. **4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von salzsaurem 2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol mit Benzoylchlorid und Verseifen des Reaktionsprodukts (HENRICH, OFFERMANN, *B.* 37, 3110). — Krystalle (aus Ligroin). *F.* 124—126°.



5. **6-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

**6-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzthiazol**  $C_{14}H_{11}ONS$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \langle \overset{N}{\underset{S}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgendes Erwärmen (JACOBSON, *B.* 22, 334). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 255—256°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. Die Lösungen in Alkalilaugen fluorescieren blau.

**6-Methyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-benzthiazol**  $C_{16}H_{15}ONS$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \langle \overset{N}{\underset{S}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Oxydation von [4-Äthoxy-thiobenzoessäure]-p-toluidin mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3530). — Blättchen. *F.* 170°.

**6-Methyl-2-[4-acetoxy-phenyl]-benzthiazol**  $C_{16}H_{15}O_2NS$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \langle \overset{N}{\underset{S}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 6-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzthiazol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JACOBSON, *B.* 22, 334). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 131—132°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Eisessig.

3. 2-Oxy-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot OH \end{array}$  ist desmotrop mit 4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2), S. 220.

2-Mercapto-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{15}H_{13}ONS = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Thion-4.5-diphenyl-oxazolidin, S. 221.

## 10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_2N$ .

1. 5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazol  $C_{15}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{N} \end{array}$ .

5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol  $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{N} \end{array}$ .

Zur Konstitution vgl. WEYGAND, BAUER, A. 459 [1927], 124, 130. 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol hat auch in der von STOCKHAUSEN, GATTERMANN (B. 25, 3535) als 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin aufgefaßten Verbindung  $C_{16}H_{13}O_2N$  (Bd. VIII, S. 193) vorgelegen (v. AUWERS, SEYFRIED, A. 484 [1930], 182, 204). — B. Aus Phenyl-anisoyl-acetylen und 1 Mol Hydroxylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (WATSON, Soc. 85, 1326). Aus  $\omega$ -( $\alpha$ -Oxy-anisal)-acetophenon (Bd. VIII, S. 334) und Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (POND, SHOFFSTALL, Am. Soc. 22, 681). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121° (W.), 119—120° (P., SH.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Äthylacetat, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalilauge (P., SH.).

5-Phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-isoxazol  $C_{17}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{N} \end{array}$ .

Diese Konstitution kommt vermutlich der von STOCKHAUSEN, GATTERMANN (B. 25, 3535) als 5-Phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-isoxazolin angesehenen Verbindung  $C_{17}H_{15}O_2N$  (Bd. VIII, S. 193) zu (vgl. v. AUWERS, SEYFRIED, A. 484 [1930], 182, 204).

4-Nitro-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol  $C_{16}H_{11}O_4N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C - C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{N} \end{array}$ . B. Aus Anisalacetophenon-pseudonitrosit (Bd. VIII, S. 192) beim Kochen mit Alkohol (WIELAND, BLOCH, A. 340, 73). — Nadeln. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. Löslich in alkoh. Kalilauge; wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarbt.

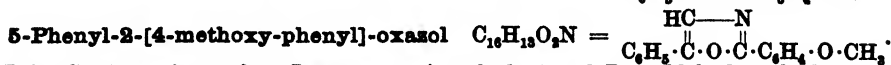
2. 3-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-isoxazol  $C_{15}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_5 \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{N} \end{array}$ .

3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol  $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{N} \end{array}$ .

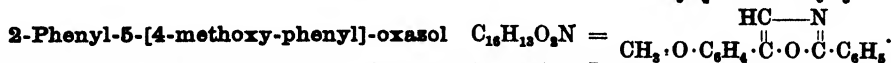
Zur Konstitution vgl. WEYGAND, BAUER, A. 459 [1927], 124, 130. — B. Beim Kochen von Phenyl-anisoyl-acetylen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (MOUREU, BRACHIN, C. r. 137, 797; Bl. [3] 31, 348). Beim Zufügen von konz. Kalilauge zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Anisalacetophenon-dibromid und Hydroxylamin-hydrochlorid (POND, SHOFFSTALL, Am. Soc. 22, 683). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 128—129° (M., BR.), 127—128° (P., SH.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Äther (P., SH.). Schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos (P., SH.).

3. 5-Oxy-2.4-diphenyl-oxazol  $C_{15}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ HO \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ .

5-Phenoxy-2.4-diphenyl-oxazol  $C_{21}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{|}{|}}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIV, S. 470.



B. Beim Sättigen einer äther. Lösung von Anisaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin mit Chlorwasserstoff (MINOVICI, B. 29, 2098). — Krystalle (aus Ligroin). F: 99°. Siedet oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Aceton-Lösung N-Anisoyl-phenylglyoxylsäureamid (Bd. X, S. 659). —  $C_{16}H_{13}O_2N + \text{HCl}$ . Nadeln oder Prismen (aus alkoh. Salzsäure). F: 173—174° (Zers.). Wird durch Alkohol teilweise, durch Wasser vollständig hydrolysiert. — Sulfat. F: 225°. — Nitrat. F: 116°. — Pikrat. F: 195° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.



B. Neben anderen Verbindungen beim Sättigen einer äther. Lösung von Anisaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff (MINOVICI, B. 29, 2099). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84—85°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. —  $C_{16}H_{13}O_2N + \text{HCl}$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 195° (Zers.). Wird durch Wasser zersetzt.



**5-[4-Methoxy-phenyl]-3-benzyl-isoxazol**  $C_{17}H_{15}O_2N =$  
$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 Diese Konstitution kommt vermutlich der von STOCKHAUSEN, GATTERMANN, B. 25, 3535 als 5-[4-Methoxy-phenyl]-3-benzyl-isoxazolin angesehenen Verbindung  $C_{17}H_{15}O_2N$  (Bd. VIII, S. 195) zu (vgl. v. AUWERS, SEYFRIED, A. 484 [1930], 182, 204).



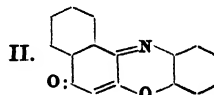
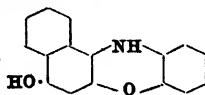
**5-[4-Methoxy-phenyl]-2-[4-isopropyl-phenyl]-oxazol**  $C_{19}H_{19}O_2N =$  
$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
 B. Beim Sättigen einer äther. Lösung von Cuminol und Anisaldehydcyanhydrin mit Chlorwasserstoff (MINOVICI, B. 29, 2101). — Nadeln. F: 55°. —  $C_{19}H_{19}O_2N + \text{HCl}$ . Nadeln. F: ca. 160° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

## 11. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$ .

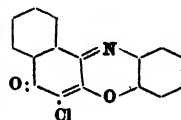
#### 1. 2-Oxy-3,4-benzo-phenoxazin $C_{16}H_{11}O_2N$ , Formel I.

**3,4-Benzo-phenoxazon-(2)** („Naphthophenoxazon“ von Kehrman)  $C_{16}H_9O_2N$ , Formel II. B. Bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1,4) mit 2-Amino-phenol in 80%iger Essigsäure oder in Alkohol (KEHRMANN, B. 28, 354). Durch Erhitzen von 3,4-Benzo-phenoxazin-(2) (Syst. No. 4347) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 165° (K., B. 40, 2083). Aus 2-Amino-3,4-benzo-phenazoxoniumchlorid durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in 50%iger Essigsäure, Eintragen der Diazo-Lösung in Alkohol und

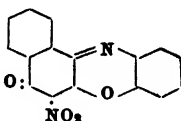


Einw. von Luft auf das Reaktionsprodukt (K., B. 40, 2076). — Krystallisiert aus Benzol in benzolfreien gelbroten Prismen, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in benzolhaltige, gelbe Nadeln übergehen. F: 191—192° (K., B. 28, 354). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, in konz. Salpetersäure mit roter, beim Erhitzen in Gelb übergehender Farbe.

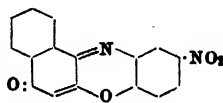
**1-Chlor-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_9O_2NCl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit 2-Amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, B. 28, 355). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol). F: 194—195°. Sehr leicht löslich in Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig-violett.



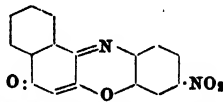
**1-Nitro-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3069. — B. Beim Erwärmen von 3.4-Benzo-phenoxazon-(2) mit konz. Salpetersäure (KEHRMANN, B. 28, 354; K., GAUHE, B. 30, 2136). — Braungelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 234—235° (K., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol (K., G.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot (K., G.).



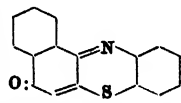
**6-Nitro-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 4-Nitro-2-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, GAUHE, B. 30, 2132). — Gelbbraune Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 246—247°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und Benzol mit gelber Farbe. Unlöslich in Alkaliläugen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.



**7-Nitro-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 5-Nitro-2-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, GAUHE, B. 30, 2134). — Gelbbraune, messingglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 253—254°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol mit gelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Alkaliläugen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelrot-brauner Farbe.

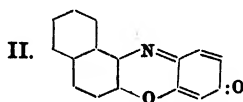
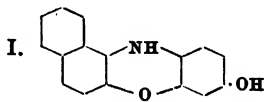


**3.4-Benzo-phenthiazon-(2)**  $C_{15}H_9ONS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Aufbewahren angesäuerter Lösungen von 3.4-Benzo-phenazthioniumsalzen (S. 81) an der Luft (KEHRMANN, A. 322, 45, 55). Neben N-Phenyl-3.4-benzo-phenthiazim-(2) bei gemeinsamer Oxydation von 3.4-Benzo-phenthiazin und Anilin mit Eisenchlorid in Alkohol (K.). — Braunrote Krystalle (aus Benzol). F: 176°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Alkohol mit orangeroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig-violett.



## 2. 7-Oxy-3.4-benzo-phenoxazin $C_{15}H_{11}O_2N$ , Formel I.

**3.4-Benzo-phenoxazon-(7)** („Naphthophenoxazon“ von O. Fischer, Hepp)  $C_{15}H_{11}O_2N$ , Formel II. B.



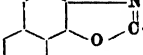
Aus Chinonmonoxim und  $\beta$ -Naphthol bei Gegenwart von Zinkchlorid in Eisessig (O. FISCHER, HEPP, B. 36, 1807). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 211° (F., H.). Schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in heißem Benzol und in Chloroform (F., H.). — Gibt mit Zinkstaub, Eisessig und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 10-Acetyl-7-acetoxy-3.4-benzo-phenoxazin (S. 123) (F., H.). Geht beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure unter Luftzutritt in 7-Oxy-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 133) über (F., H.). Liefert mit Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem absolutem Alkohol 2-Amino-3.4-benzo-phenoxazon-(7) (Syst. No. 4382) und in geringer Menge 7-Oxy-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 133) (KEHRMANN, DE GOTTBAU, B. 38, 2574; vgl. F., H.). Gibt beim Kochen mit Methyljodid und Methanol 7-Methoxy-3.4-benzo-phenoxazon-(2) und geringe Mengen 7-Oxy-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (F., H.). Liefert mit Anilin und Anilin-hydrochlorid in siedendem Alkohol 2-Anilino-3.4-benzo-phenoxazon-(7) (F., H.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief blaugrün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst violett, dann unter Abscheidung von Flocken braun (F., H.).

10 - Acetyl - 7 - acetoxy - 3.4 - benzo - phenoxazin  $C_{20}H_{15}O_4N =$   
 $C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Eintragen von Zinkstaub in eine heiße Lösung  
 von 3.4-Benzophenoxazon-(7) (S. 122) in Eisessig + Acetanhydrid (O. FISCHER, HEPP, B.  
 30, 1809). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 206°.

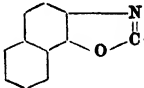
2. 5-[4-Oxy-phenyl]-2-styryl-oxazol  $C_{17}H_{15}O_2N =$   $\begin{smallmatrix} HC-N \\ || \quad || \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$   
 5 - [4 - Methoxy - phenyl] - 2 - styryl - oxazol  $C_{18}H_{17}O_2N =$   
 $\begin{smallmatrix} HC-N \\ || \quad || \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther.  
 Lösung von Anisaldehydcyanhydrin und Zimtaldehyd (MINOVICI, B. 29, 2102). — F: 99°  
 bis 100°. —  $C_{18}H_{17}O_2N + HCl$ . F: ca. 175° (Zers.).

## 12. Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-25} O_2 N$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{13}O_2N$ .

1. 2-[2-Oxy-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>   
 $C_{19}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

2 - [2 - Oxy - styryl] - [naphtho - 2'.1':4.5 - thiazol]  
 $C_{19}H_{13}ONS = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Kondensation von 2-Methyl-  
 [naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit Salicylaldehyd (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe  
 Nadeln (aus Pyridin). F: 249°. Fast unlöslich in Alkalilaugen.

2. 2-[4-Oxy-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>   
 $C_{19}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

2 - [4 - Oxy - styryl] - [naphtho - 2'.1':4.5 - thiazol]  
 $C_{19}H_{13}ONS = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch  
 Kondensation von 2-Methyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit 4-Oxy-benzaldehyd (RUPE,  
 SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 271°. — Gibt mit konz.  
 Salzsäure eine rote Färbung.

2 - [4 - Acetoxy - styryl] - [naphtho - 2'.1':4.5 - thiazol]  $C_{21}H_{15}O_2NS =$   
 $C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 159° (RUPE,  
 SCHWARZ, C. 1905 I, 100).

### 2. 2-Oxy-2.4.5-triphenyl-4'-oxazolin bzw. ms-Benzamino-desoxy-

benzoin, N-Desyl-benzamid  $C_{21}H_{17}O_2N =$   $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot C-NH \\ || \quad || \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C(OH) \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot$

$CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  („Benzilimid“) (vgl. a. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 396). Zur Kon-  
 stitution vgl. JAPP, B. 16, 2639; HENTUS, A. 228, 355. — B. Neben anderen Verbindungen  
 beim Einleiten von Ammoniak in eine warme alkoholische Lösung von Benzil (LAURENT,  
 J. pr. [1] 35, 461, 463; H., A. 228, 341; vgl. PINNER, B. 35, 4137, 4138). Bei 3-stdg. Erhitzen  
 von Benzil mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (H., A. 228, 348). Entsteht neben anderen  
 Verbindungen aus Imabenzil (Bd. VII, S. 756) beim Erhitzen auf 140° (H., A. 228, 345),  
 beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 140° (H.), bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid  
 (H.), beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (L., J. pr. [1] 35, 463; H.) und beim Kochen mit verd.  
 Schwefelsäure (J., WYNN, Soc. 49, 478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—139° (H., A.  
 228, 348), 138—139° (P., B. 35, 4138). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure  
 Benzoesäure (H.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (L., J. pr. [1] 35, 464;  
 H.) oder bei längerer Einw. von Acetanhydrid (H.) 2.4.5-Triphenyl-oxazol (S. 88).

<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



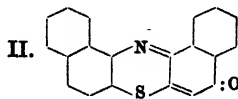
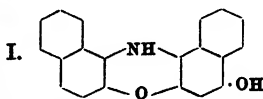
13. Monooxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-27} O_2 N$ .

2-Oxy-3,4;5,6-dibenzo-phenoxazin, 4'-Oxy-[dinaphtho-2'.1':2,3;1''.2'':5,6-(1,4-oxazin)]<sup>1)</sup>  $C_{26} H_{13} O_2 N$ , Formel I.

3,4;5,6-Dibenzo-phenthiazon-(2) („Dinaphthazthion“)  $C_{26} H_{11} ONS$ , Formel II. B. Durch gemeinsame Oxy-

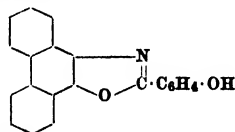
dation von 3,4;5,6-Dibenzo-phenthiazin und Anilin-hydrochlorid mit Eisenchlorid

in alkoh. Lösung und Kochen des entstandenen 2-Anilino-3,4;5,6-dibenzo-phenazthioniumsalzes mit Wasser (KEHRMANN, A. 392, 56). — Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 245°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure mit violetter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung brauner Flocken violett.

14. Monooxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-29} O_2 N$ .

2-[2-Oxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4,5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{22} H_{13} O_2 N$ , s. nebenstehende Formel.

2-[2-Methoxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4,5-oxazol]  $C_{22} H_{15} O_2 N = C_{14} H_9 \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{O}}} \rangle C_6 H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Neben 2-[2-Methoxy-

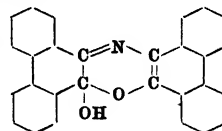


phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4,5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 475) beim Erhitzen von Phenanthrenchinon und 2-Methoxy-benzaldehyd mit konz. Ammoniak auf 100° (JAPP, STREATHFIELD, Soc. 41, 155). — Nadeln (aus Benzol). F: 144,5—145,5°. Leicht löslich in heißem Benzol, Isoamylalkohol und Eisessig. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe.

15. Monooxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-39} O_2 N$ .

6-Oxy-2,3;5,6-bis-diphenylen-Δ<sup>2,4</sup>-(1,4-oxazin)  $C_{28} H_{17} O_2 N$ , s. nebenstehende Formel.

Äthyläther  $C_{30} H_{21} O_2 N = C_6 H_5 \cdot O \cdot C_{18} H_{15} ON$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 92.



## B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen  $C_n H_{2n+1} O_3 N$ .

2,6-Dioxy-morpholin  $C_4 H_7 O_3 N = O \langle \overset{CH(OH) \cdot CH_3}{\underset{CH(OH) \cdot CH_3}{\text{O}}} \rangle NH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Bis-[β.β-diäthoxy-äthyl]-amin mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (WOLFF, MARBURG, A. 363, 203). — Ist in freiem Zustand äußerst unbeständig. — Das Hydrochlorid reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte, rasch bei 40—50°. Gibt bei Einw. von 1 Mol Hydrazin oder Hydroxylamin in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur Pyrazin; bei Einw. von überschüssigem Hydroxylamin entsteht Glyoxim. Wird in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff in 2,6-Dioxy-thiomorpholin (s. u.) übergeführt. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Semicarbazid in verd. Salzsäure „Morpholysemicarbazid“ (s. u.). Die Umsetzung des Hydrochlorids mit ca. 3 Mol Phenylhydrazin in kalter essigsaurer Lösung führt zu Iminodiacetaldehyd-bis-phenylhydrazon. —  $C_4 H_7 O_3 N + HCl$ . Mikroskopische Nadeln oder Tafeln. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 121—124° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol; löst sich bei 20° in 2 Tln. Wasser, in 4 Tln. 10%iger Salzsäure und in 9—10 Tln. 20%iger Salzsäure. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Zersetzt sich allmählich in kalter wäßriger oder warmer salzsaurer Lösung. —  $C_4 H_7 O_3 N + HCl + AuCl_3$ . Braungelbe Prismen

<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

oder Tafeln (aus rauchender Salzsäure). F: 130° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. Löslich in 10–12 Tln. konz. Salzsäure. Wird durch Wasser oder warme Salzsäure zerlegt.

„Morpholysemicarbazid“<sup>1)</sup>  $C_6H_{10}O_4N_4$ , vielleicht  $O \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ .

B. Das Hydrochlorid entsteht aus äquimolekularen Mengen der Hydrochloride von 2.6-Dioxy-morpholin und Semicarbazid in 20%iger Salzsäure; man zerlegt es mit Kaliumcarbonat-Lösung oder mit Silberoxyd (WOLFF, MARBURG, A. 363, 210). — Fast farblose, amorphe Masse (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Pyrazin und Harnstoff. —  $C_6H_{10}O_4N_4 + HCl + 2H_2O$ . Krystalle (aus verd. Salzsäure). Färbt sich oberhalb 175°; zersetzt sich bei 187–190°. Löslich in ca. 4 Tln. Wasser. —  $C_6H_{10}O_4N_4 + HNO_3 + 2H_2O$ . Bräunliche Krystalle (aus Wasser). F: 178° (Zers.; im auf 170° vorgewärmten Bad). Löslich in ca. 15 Tln. kaltem Wasser. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte, FÄHLINGsche Lösung bei gelindem Erwärmen. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen. F: 168–169° (Zers.). — Pikrat  $C_6H_{10}O_4N_4 + C_6H_5O_2N_3 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 153–154° (Zers.). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wird bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

2.6-Dioxy-thiomorpholin  $C_4H_6O_2NS = S \begin{array}{c} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 2.6-Dioxy-morpholin-hydrochlorid in verd. Salzsäure erhält man das Hydrochlorid (WOLFF, MARBURG, A. 363, 206). —  $C_4H_6O_2NS + HCl + H_2O$ . Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 113–114° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol; löst sich bei 20° in 8 Tln. 5%iger Salzsäure und in ca. 20 Tln. 20%iger Salzsäure. Ist in festem Zustand und in salzsaurer Lösung ziemlich beständig. Gibt in wäßr. Lösung bei gelindem Erwärmen sowie beim Behandeln mit Schwermetallsalzen 2.6-Dioxy-morpholin bzw. dessen Salze zurück.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$ .

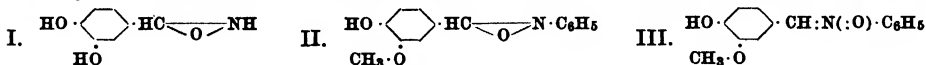
2-Oxy-5-oxymethyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_4H_7O_3N = \begin{array}{c} H_2C-N \\ HO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot OH \end{array}$

2-Mercapto-5-oxymethyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_4H_7O_2NS = \begin{array}{c} H_2C-N \\ HO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Thion-5-oxymethyl-oxazolidin, Syst. No. 4300.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$ .

### 3.4-Dioxy-isobenzaldoxim, Protocatechuisaldoxim $C_7H_7O_3N$ , Formel I.

N-Phenyl-vanillinisoxim  $C_{14}H_{13}O_3N$ , Formel II bzw. III<sup>2)</sup>. B. Bei gemeinsamer elektrolytischer Reduktion von Vanillin und Nitrobenzol in eisessig-schwefelsaurer Lösung



unterhalb 30° (BAYER & Co., D. R. P. 96564; C. 1898 II, 80; *Frdl.* 5, 59). Beim Schmelzen äquimolekularer Mengen Vanillin und  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin (PLANCHER, PICCININI, R. A. L. [5] 14 II, 40). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 207–208° (B. & Co.; Pl., Pr.). — Wird beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in Vanillin und 4-Amino-phenol gespalten (B. & Co.).

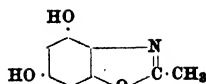
N-Aminoformyl-vanillinisoxim, Vanillinisoxim-N-carbonsäureamid, „Vanillin-carbamidoxim“  $C_9H_9O_4N_2 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot HC \cdot O \cdot N \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH \cdot N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ <sup>2)</sup>. B. Aus Vanillin und einer Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) in Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure (CONDURCHÉ, A. ch. [8] 13, 56). — Prismen (aus Alkohol). F: 133–134° (Zers.). Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Eisessig: C., A. ch. [8] 13, 93.

<sup>1)</sup> Dieser Name ist auch schon für 4-Ureido-morpholin (S. 9) in Gebrauch.

<sup>2)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 1.

4. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-9}O_3N$ .1. Dioxy-Verbindungen  $C_8H_7O_3N$ .

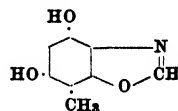
1. **4.6-Dioxy-2-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**4.6-Diäthoxy-2-methyl-benzoxazol**  $C_{12}H_{15}O_3N$  =  $(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot CH_3$ . B. Neben 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-äthyläther beim Kochen des Kaliumsalzes von 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Äthyljodid und Alkohol (MOLDAUER, *M.* 17, 474; WEIDEL, POLLAK, *M.* 18, 353, 369). — Tafeln (aus Ligroin). Triklin pinakoidal (v. LANG, *Z. Kr.* 40, 629; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 623). F: 60° (M.), 58–59° (unkorr.) (W., P.).  $Kp_{16}$ : 176,5° (W., P.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (M.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (M.). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam in verd. Alkohol 2-Acetamino-phloroglucin-1.5-diäthyläther, beim Kochen mit Zinn oder Zinnchlorür und verd. Salzsäure 2-Amino-phloroglucin-1.5-diäthyläther (W., P., *M.* 18, 372, 374). Bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid entsteht eine Verbindung  $C_{12}H_{15}O_4NCl$  (s. u.) (W., P.). Wird durch Alkalilaugen nicht verändert (M.). —  $C_8H_7O_3N + HCl$ . Nadeln. F: 72° bis 78° (Zers.) (M.). Wird durch Wasser zerlegt. —  $2C_{12}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser zerlegt (M.).

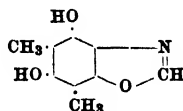
Verbindung  $C_{12}H_{15}O_4NCl$ . B. Bei Einw. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 4.6-Diäthoxy-2-methyl-benzoxazol (WEIDEL, POLLAK, *M.* 18, 377). — Nadeln (aus Äther). F: 82–85° (unkorr.)  $Kp_{17,5}$ : 201–202° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen. — Spaltet beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure Essigsäure ab.

2. **4.6-Dioxy-7-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**4.6-Dimethoxy-7-methyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}O_3N$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4.6-Dimethoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (POLLAK, SOLOMONICA, *M.* 22, 1009). — Gelbliche Blätter (aus verd. Alkohol). F: 72–74° (unkorr.). Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2. **4.6-Dioxy-5.7-dimethyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**6-Oxy-4-methoxy-5.7-dimethyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}O_3N$  =  $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot \langle \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes von 3-Oxy-5-methoxy-m-xylochinon-oxim-(4) mit Methyljodid in Alkohol, neben dem entsprechenden Oximethyläther (Bossé, *M.* 21, 1032). — Tafeln (aus Methanol). F: 189,5° (unkorr.).

5. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-11}O_3N$ .

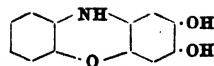
**3-Methyl-5-[2.4-dioxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{10}H_9O_3N$  =  $\begin{matrix} HC-C \cdot CH_3 \\ (HO)_2C_6H_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$ .

**3-Methyl-5-[2.4-diäthoxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{14}H_{17}O_3N$  =  $\begin{matrix} HC-C \cdot CH_3 \\ (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von 2.4-Diäthoxy-benzoylacetone mit salzsäurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* 37, 356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126,5°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, leichter in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

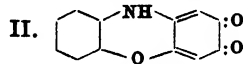
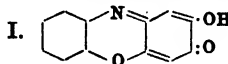
## 6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ .

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_9O_3N$ .

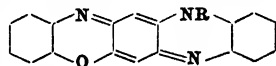
1. **2.3-Dioxy-phenoxazin**  $C_{11}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



• **3-Oxy-phenoxazon-(2)** bzw. **2.3-Dioxy-dihydrophenoxazin, Phenoxazin-chinon-(2.3)**  $C_{11}H_7O_3N$ , Formel I bzw. II. B. Aus salzsaurem 2-Amino-phenol bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur oder besser mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad unter Ausschluß von



Luft (DIEPOLDER, B. 35, 2817). Bei der Kondensation von 2-Amino-phenol mit 2.5-Dioxy-chinon bei Wasserbadtemperatur (D.). Beim Kochen von 3-Amino-phenoxazon-(2) (s. bei der Leukoverbindung, Syst. No. 4382) mit 50%iger Essigsäure (D.). — Krystalle (aus Eisessig), braune, bläulich schimmernde Nadeln (aus Xylol). Wird bei 240—250° schwarz, schäumt bei 278° auf. Sublimiert beim Erhitzen zum Teil. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, löst sich in der Siedehitze in ca. 100 Tln. Xylol oder Eisessig. — Wird durch warme Natronlauge in 2-Amino-phenol und 2.5-Dioxy-chinon gespalten. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein O-Acetyl-derivat (s. u.). Bei der Kondensation mit o-Phenylendiamin erhält man „Triphenazinoxazin“ (s. nebenstehende Formel; R = H), mit 2-Amino-diphenylamin dessen N-Phenyl-Derivat (s. nebenstehende Formel; R =  $C_6H_5$ ). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot und wird beim Verdünnen mit Wasser rotgelb; die rotgelbe Lösung wird auf Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür intensiv blau, auf Zusatz einer größeren Menge farblos.

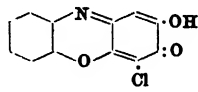


**O-Acetylderivat**  $C_{14}H_9O_4N = C_{11}H_7O_3N(O \cdot CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DIEPOLDER, B. 35, 2820). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 225—226°.

**10-Äthyl-2.3-diacetoxy-phenoxazin**  $C_{15}H_{17}O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \\ O \end{smallmatrix} C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ .

B. Beim Behandeln von 10-Äthyl-2.3-dioxy-2.3-dihydro-phenoxazin (Syst. No. 4298) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (DIEPOLDER, B. 31, 497). — Nadeln (aus Ligroin). F: 110°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen grünlichblau, beim Aufbewahren hellgrün und schließlich bräunlichgelb. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus welcher sich blaue unbeständige Kryställchen abscheiden. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt.

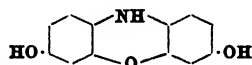
**1-Chlor-3-oxy-phenoxazon-(2)**  $C_{11}H_7O_3NCl$ , s. nebenstehende Formel bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von salzsaurem 2-Amino-phenol mit 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon in wäßr. Lösung (KEHRMANN, MESSINGER, B. 26, 2376). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (Zers.).



Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit rotgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

**O-Acetylderivat**  $C_{14}H_7O_4NCl = C_{11}H_5O_3NCl(O \cdot CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, MESSINGER, B. 26, 2376). — Braunrote, grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: gegen 200° (Zers.).

**2.7-Dioxy-phenoxazin, Hydroresorufin**  $C_{11}H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3035. — B. Das



Hydrochlorid entsteht aus Resorufin oder Resazurin (S. 128) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, A. 162, 279; vgl. BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1859) bzw. Zinnchlorür-Lösung (N., D., M., B. 22, 3031) sowie bei der Reduktion von Resazurin mit Ferrochlorid und rauchender Salzsäure (W., BENEDIKT, M. 5, 609). — Hydrochlorid. Fast farblose Nadeln oder Blättchen, die an der Luft schnell grün werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (W.). Geht beim Erwärmen im Luftstrom, schnell beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Resorufin über (W.; N., D., M.). Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen größere Mengen Diphenylamin (N., D., M.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man O.O.N-Triacetyl-

hydroresorufin (S. 129) (N., D., M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, die beim Erwärmen in Carminrot übergeht (W.).

**7-Oxy-phenoxazon-(3), Resorufin („Diazoresorufin“)** C12=CC=CC=C1N=C2C3=CC=CC=C3O  
 $C_{12}H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3028, 3035.  
 — B. In geringerer Menge neben Resazurin (s. u.) und anderen Produkten bei der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf eine äther. Lösung von Resorcin (N., D., M., B. 22, 3022). Resorufin entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Resorcin in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure auf 140° (BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1850). Neben 4-Aminophenol-sulfonsäure-(2) (Br., Kr., B. 17, 1867) beim Erhitzen eines Gemisches von Resorcin und der halben Gewichtsmenge Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure auf 170° (Br., B. 15, 174; Br., Kr., B. 17, 1850; vgl. N., D., M., B. 22, 3027). Zu Resorufin kondensieren sich ferner unter der Einw. von konz. Schwefelsäure Chinonoxim (p-Nitroso-phenol) und Resorcin sowie 2-Oxy-benzochinon-(1,4)-oxim-(1) (4-Nitroso-resorcin) und Phenol (N., D., M., B. 22, 3035) oder Resorcin (FÈVRE, Bl. [2] 29, 593; vgl. N., B. 24, 3367). Resorufin erhält man beim Erwärmen von Resorcin mit 4-Amino-phenol oder von 4-Amino-resorcin mit Phenol in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Braunstein auf dem Wasserbad (N., D., M., B. 22, 3035). Entsteht auch in geringer Menge bei der Oxydation von salzsaurem 4-Amino-resorcin mit Kaliumferricyanid (WESELSKY, BENEDIKT, M. 5, 609). Resorufin bildet sich aus Resazurin (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 210° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (We., A. 162, 278) sowie bei der Reduktion mit Zinkstaub oder Natriumdisulfid  $NaHSO_3$  in ammoniakalischer Lösung oder mit Ferrochlorid und rauchender Salzsäure und nachfolgenden Oxydation (We., Be., M. 5, 608; vgl. N., D., M., B. 22, 3027).

Braune Nadeln (aus Anilin oder konz. Salzsäure), granatrote Prismen (aus Salzsäure, D: 1,13). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol (BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1851; vgl. WESELSKY, A. 162, 278). Sehr leicht löslich in Alkalien mit carminroter Farbe und intensiv zinnoberroter Fluorescenz (We.; Br., Kr.). Fluorescenz- und Absorptionsspektrum: WICK, C. 1907 II, 1633, 1634. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bzw. Zinnchlorür Hydroresorufin (S. 127) (We., A. 162, 279; BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1859; NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3031). Liefert beim Behandeln mit Brom in alkal. Lösung Tetrabromresorufin (S. 130) (BUNDSCHIEDLER & BUSCH, D.R.P. 14622; *Frdl.* 1, 563; WESELSKY, BENEDIKT, M. 5, 612; BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1863; NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3030). Beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure erhält man Trinitroresorufin(?) (We., A. 162, 283; Br., Kr., B. 17, 1866). Verhalten beim Kochen mit verd. Kalilauge: We., Be., M. 5, 610. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol Resorufin-äthyläther (S. 129) (N., D., M., B. 22, 3028). Beim Kochen von Resorufin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht O-Acetyl-resorufin (S. 129) (We., Be., M. 5, 611; N., D., M., B. 22, 3029). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (Br., Kr.; vgl. We., A. 162, 278). — Kaliumsalz. Braune Blättchen. Äußerst leicht löslich in Wasser (N., D., M.).

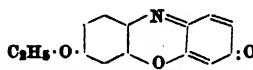
Verbindung von Resorufin und Hydroresorufin  $C_{12}H_8O_3N + C_{12}H_8O_3N(?)$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Resorufin und Hydroresorufin in stark salzsaure Lösung (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3033). Bei der Oxydation von salzsaurem Hydroresorufin an der Luft (N., D., M.). Bei der partiellen Reduktion von Resazurin oder Resorufin mit Zink und Salzsäure (BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1862; N., D., M.) oder beim Behandeln von Resorufin mit Ammoniumsulfid-Lösung (Br., Kr.). — Hydrochlorid. Kupferglänzende, dunkelblaue Nadeln (aus wäſſrig-alkoholischer Salzsäure). Löslich in Alkohol mit grünblauer Farbe (N., D., M.). Verliert den Chlorwasserstoff beim Erhitzen auf 100° (Br., Kr.) oder beim Behandeln mit Wasser (N., D., M.) und oxydiert sich dann schnell zu Resorufin.

**7-Oxy-phenoxazon-(3)-10-oxyd, Resazurin (Resazoin, „Diazoresorcin“, „Azoresorcin“)** C12=CC=CC=C1N(=O)C2=CC=CC=C2O  
 $C_{12}H_8O_4N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3022, 3033; N., B. 24, 3368. — B. Als Hauptprodukt bei Einw. von salpetrige Säure enthaltender oder besser von roter rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Resorcin in Äther unter Kühlung (WESELSKY, A. 162, 274; We., BENEDIKT, M. 1, 887; 2, 369 Anm. 3; 5, 606; BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1847; N., D., M., B. 22, 3021); Trennung von gleichzeitig entstehendem Resorufin durch Überführung in die Natriumsalze mittels Soda-Lösung, in welcher Resazurin-Natrium schwer löslich ist (N., D., M.). Neben Resorufin bei der Kondensation von Resorcin und 4-Nitroso-resorcin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Braunstein unter Kühlung (N., B. 24, 3367).

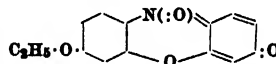
Grünlichgelbe Prismen (aus Eisessig oder Essigester). Zersetzt sich beim Schmelzen (WESELSKY, A. 162, 276; NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, B. 22, 3022); ein kleiner Teil sublimiert in braunroten Krystallen (We.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (We.), unlöslich in Äther und Wasser (BRUNNER, KRÄMER, B. 17, 1848). Löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-

Lösungen und Ammoniak (Wz.). Die Lösungsfarbe in Alkalilaugen ist in dünner Schicht rein blau; bei Gegenwart von Alkohol tritt intensiv ziegelrote Fluorescenz auf (N., D., M.). Resazurin liefert einsäurige Salze mit Alkalien sowie krystallisierte, leicht hydrolysierbare Salze mit konz. Mineralsäuren (Wz., BENEDIKT, *M.* 1, 889; 5, 607; N., D., M., *B.* 22, 3023). — Verhalten beim Kochen mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung: EHRLICH, *M.* 8, 427. Resazurin wird beim Behandeln mit Zinkstaub oder  $\text{NaHSO}_3$  in Resorufin (Wz., BE., *M.* 5, 608; N., D., M., *B.* 22, 3027), durch Zinn und Salzsäure bezw. Zinnchlorür in Hydroresorufin übergeführt (Wz., A. 162, 279; Wz., BE., *M.* 5, 609; N., D., M., *B.* 22, 3031). Umwandlung in Resorufin erfolgt auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  oder mit konz. Schwefelsäure auf  $210^\circ$  (Wz., A. 162, 278). Gibt mit Brom in alkal. Lösung Tetrabromresazurin (Wz., BE., *M.* 5, 613; N., D., M., *B.* 22, 3025; vgl. BR., KR., *B.* 17, 1862). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure Trinitroresazurin (Wz., A. 162, 281; vgl. BR., KR., *B.* 17, 1864). Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Äthyljodid und Alkohol Resazurinäthyläther (N., D., M., *B.* 22, 3023). Verhalten gegen alkoh. Salzsäure bei  $100^\circ$ : Wz., BE., *M.* 1, 889; N., M., *B.* 22, 719. Die Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Resazurin führt bei Wasserbad-Temperatur zu O-Acetyl-resazurin (N., D., M., *B.* 22, 3024), bei längerem Kochen zu O-Acetyl-resorufin (Wz., BE., *M.* 5, 611; N., D., M., *B.* 22, 3029). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf  $100^\circ$  erhält man ein chlorhaltiges Acetylderivat (gelbe Blättchen aus Eisessig; löslich in Alkalien mit blauer Farbe) (Wz., A. 162, 288; BR., KR., *B.* 17, 1854; N., D., M., *B.* 22, 3025). — Resazurin löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (N., D., M., *B.* 22, 3023). — Hydrochlorid. Krystalle (N., D., M.). — Nitrat. Goldgrüne Krystalle (aus konz. Salpetersäure). Wird durch siedendes Wasser zerlegt (Wz., BE., *M.* 1, 889). —  $\text{NaC}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Grünglänzende Nadeln (aus Soda-Lösung). Ziemlich leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Soda- und Natriumchlorid-Lösung (N., D., M., *B.* 22, 3022). —  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N})_2$ . Braunschillernde Nadeln. Schwer löslich (N., D., M., *B.* 22, 3023).

**7-Äthoxy-phenoxazon-(3), Resorufinäthyläther**  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Resazurinäthyläther(?) und anderen Produkten bei Einw. von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf eine äther. Lösung von Resorcinmonoäthyläther bei  $0^\circ$  (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 892; NIETZKI, MÄCKLER, *B.* 22, 719). Aus dem Silbersalz des Resorufins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol (N., DIETZE, *M.* 5, 622, 3028). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $228^\circ$  (W., B.),  $225^\circ$  (N., D., M.). Sublimiert unzerlegt (W., B.). Löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol (W., B.). Unlöslich in Kalilauge (W., B.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett (W., B.).

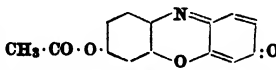


**7-Äthoxy-phenoxazon-(3)-10-oxyd, Resazurinäthyläther**  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Silbersalz des Resazurins beim Kochen mit Äthyljodid und Alkohol (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3023). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $215^\circ$ . — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (N., M., *B.* 22, 719).

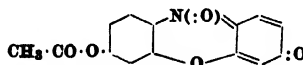


Mit Resazurinäthyläther ist vermutlich der ätherunlösliche Farbstoff identisch, der von WESELSKY, BENEDIKT (*M.* 1, 893) neben Resorufinäthyläther und anderen Produkten bei der Einw. von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf eine äther. Lösung von Resorcinmonoäthyläther erhalten wurde (NIETZKI, MÄCKLER, *B.* 22, 719). — Bordeauxrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: ca.  $230^\circ$ ; sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes in orangegelben Nadeln (W., B.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol; unlöslich in verd. Kalilauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (W., B.).

**7-Acetoxy-phenoxazon-(3), O-Acetyl-resorufin**  
 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Resorufin oder bei längerem Kochen von Resazurin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 611; NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3024, 3029). — Orangefarbene Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F.*:  $223^\circ$  (N., D., M.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzerlegt (W., B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (W., B.). — Beim Erhitzen mit Soda-Lösung entsteht Resorufin (N., D., M.).



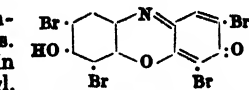
**7-Acetoxy-phenoxazon-(3)-10-oxyd, O-Acetyl-resazurin**  
 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Resazurin-Natrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3024). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $222^\circ$ . — Wird durch warme Soda-Lösung zu Resazurin verseift.



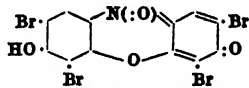
**10-Acetyl-2,7-diacetoxy-phenoxazin, O,O,N-Triacetyl-hydroresorufin**  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen von

salzsaurem Hydroresorufin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3031). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 216°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

**1.3.6.8 - Tetrabrom - 7 - oxy - phenoxazon - (2), Tetrabromresorufin**, „fluoreszierendes Resorcinblau“  $C_{11}H_4O_4NBr_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 4 Mol Brom auf Resorufin in alkal. Lösung (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3030; vgl. BINDSCHEDLER & BUSCH, D. R. P. 14622; *Frdl.* 1, 563; WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 613; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1863). Aus Tetrabromresazurin beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder beim Behandeln mit Reduktionsmitteln (W., *Be.*; N., D., M., *B.* 22, 3025). — Braune Nadeln (aus Toluol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (W., *Be.*). — Über die Eigenschaften als Farbstoff vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 1024. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (W., *Be.*). —  $NaC_{11}H_4O_4NBr_4 + 2H_2O$ . Grünglänzende Nadeln (N., D., M.). Sehr schwer löslich in Wasser und absol. Alkohol mit blauer Farbe und roter Fluorescenz (W., *Be.*).



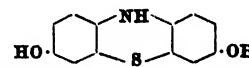
**1.3.6.8 - Tetrabrom - 7 - oxy - phenoxazon - (2) - 10 - oxyd**, Tetrabromresazurin  $C_{11}H_4O_4NBr_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 4 Mol Brom auf Resazurin in alkal. Lösung (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3025; vgl. BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1862; WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 613). — Wird durch warme Schwefelsäure oder Reduktionsmittel in Tetrabromresorufin übergeführt (W., *Be.*; N., D., M.). —  $NaC_{11}H_4O_4NBr_4 + 2H_2O$ . Grünglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Die Lösung in Alkohol bzw. konz. Schwefelsäure ist blau und fluoresciert nicht (W., *Be.*; N., D., M.). —  $KC_{11}H_4O_4NBr_4$ . Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol) (W., *Be.*; N., D., M.).



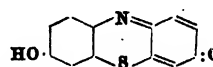
**Trinitroresorufin** (*P*)  $C_{11}H_4O_4N_3 = C_{11}H_4O_4N(NO_2)_3$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Resorufin mit konz. Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 283; vgl. BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1865). — Grünglänzende, rote Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther mit purpurroter Farbe (W.; *Br.*, *Kr.*).

**Trinitroresazurin**  $C_{11}H_4O_4N_3 = C_{11}H_4O_4N(NO_2)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Resazurin mit konz. Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 281; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1865). — Grünglänzende, rote Nadeln (aus konz. Salpetersäure). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther mit indigblauer Farbe (B., *K.*). Wird durch Alkalien sowie durch Alkohol zersetzt (B., *K.*). — Verhalten bei der Reduktion: W.

**2.7 - Dioxy - phenthiazin, Leukothionol, „Dioxythiodiphenylamin“**  $C_{12}H_8O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Thionol (s. u.), z. B. mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung (BERNTSEN, *A.* 230, 192). — Nadeln (aus Äther). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther; ziemlich leicht löslich in verd. Säuren (B.). — Wird durch Luft, augenblicklich durch Eisenchlorid, zu Thionol oxydiert (B.). Überführung in einen schwarzen Baumwollfarbstoff durch Erhitzen mit Schwefel und Ammoniak auf ca. 170°: Dtsch. Vidal-Farbst.-Akt.-Ges., D. R. P. 111385; *C.* 1900 II, 547; *Frdl.* 5, 441.



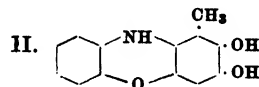
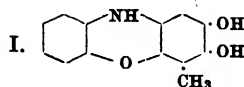
**7 - Oxy - phenthiazon - (2), Thionol**  $C_{12}H_8O_2NS$ , s. nebenstehende Formel, und Salze  $[C_{12}H_7(OH)NS]Ac$ , 2.7-Dioxy-phenazthioniumsalze. *B.* Beim Erhitzen gleicher Teile 4-Amino-phenol und Hydrochinon mit Schwefel auf ca. 200° (VIDAL, D. R. P. 103301; *Frdl.* 5, 440; *C.* 1899 II, 548; vgl. a. *C.* 1897 II, 747). Bei 25-stdg. Erhitzen von 60 g Thiodiphenylamin (Phenthiazin, *S.* 63) mit 1000 g konz. Schwefelsäure + 200 g Wasser auf 150–180° (BERNTSEN, *A.* 230, 188). In geringer Menge aus Thionin (Syst. No. 4367) beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150–180° oder beim Kochen mit Alkalilauge (B., *A.* 230, 197) sowie aus N.N-Dimethylthionin (Syst. No. 4367) (SCHAPOSCHNIKOW, *C.* 1900 II, 342) oder Methylenblau (Syst. No. 4367) (B., *A.* 230, 196) beim Kochen mit Natronlauge. — Braunroter Niederschlag, der in trockenem Zustand beim Reiben grünen Metallglanz annimmt; Krystalle (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform mit roter, leichter in Anilin oder geschmolzenem Naphthalin mit rotbrauner, löslich in Alkohol mit purpurroter Farbe; löslich in Essigsäure und in verd. Mineralsäuren mit violetter bis roter Farbe (B., *A.* 230, 190). Löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und in Ammoniak mit violetter Farbe und braunroter Fluorescenz (B.). — Wird leicht zu Leukothionol (s. o.) reduziert (B.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht O.O.N-Triacetyl-leukothionol (*S.* 131) (B., *A.* 230, 192). — Färbt Seide und gebeizte Baumwolle violett (B.). — Die Lösung in konz. Salzsäure ist violett, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen violett, dann hellrot (B.). — Hydrochlorid. Wasserhaltige Krystalle. Gibt bei ca. 100° Wasser und Chlorwasserstoff ab (B., *A.* 230, 189). —  $2C_{12}H_7O_2NS + H_2SO_4 = [C_{12}H_7(OH)NS]_2SO_4$ . Grüne Nadeln,



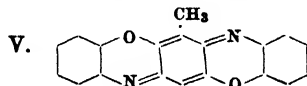
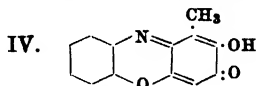
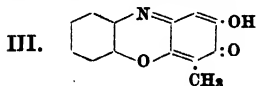
Sehr schwer löslich in kalter Schwefelsäure (B.). —  $\text{Ag}_3\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$  (bei 100°). Braun, amorph. Fast unlöslich in Wasser (B.). —  $\text{BaC}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$  (bei 100°). Blättchen. Löslich in Wasser mit violetter Farbe (B.).

**10-Acetyl-2.7-diacetoxy-phenthiazin, O.O.N-Triacetyl-leukothionol**  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{NS}$  =  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von Leukothionol oder von Thionol mit Essigsäureanhydrid (BERNTSEN, A. 230, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155–156°.

**2. 2.3-Dioxy-1(oder 4)-methyl-phenoxazin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Formel I I. oder II.



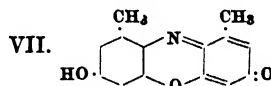
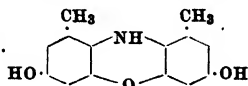
**3. Oxy-1(oder 4)-methyl-phenoxazon-(2)**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , Formel III oder IV. B. Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-phenol mit 3.6-Dioxy-toluchinon (Bd. VIII, S. 392) in



wäbr. Lösung (KEHRMANN, BÜRGIN, B. 29, 2076). — Braunrote Prismen (aus Benzol). F: 215–216°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelbroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-phenol und Benzoesäure Methyltriphendioxazin (Formel V; Syst. No. 4633). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

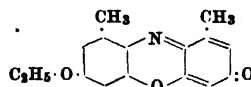
**3. 2.7-Dioxy-4.5-dimethyl-phenoxazin**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , Formel VI.

**7-Oxy-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2), Orcirufin**  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , Formel VII. B. Bei Einw. von salpetrigsäurehaltiger oder rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Orcin in Äther (WESELSKY, B. 7, 440; NIETZKI, MÄCKLER, B. 23, 720; vgl. LIEBERMANN, B. 7, 247, 1100; KRÄMER, B. 17, 1879, 1882; KR., CHUIT, B. 21, 251). Beim Erwärmen von Orcin mit Nitrosoorcin (Bd. VIII, S. 264) in Schwefelsäure (N., M., B. 23, 722). — Grün-schimmernde, dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, leicht löslich in schwach alkalisiertem Wasser mit purpurroter Farbe und zinnoberroter Fluorescenz (W.). Löslich in Soda-Lösung, unlöslich in Salzsäure (Kr.). Liefert beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salpetersäure eine Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_{10}\text{N}_5$  (s. u.) (W.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die allmählich in Braun übergeht (W.). — Natriumsalz. Blauschimmernde Nadeln (aus verd. Soda-Lösung). Ziemlich schwer löslich (N., M.).

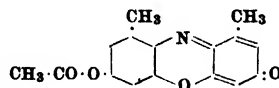


Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_{10}\text{N}_5$ . B. Beim Behandeln von Orcirufin mit heißer konzentrierter Salpetersäure (WESELSKY, B. 7, 441). — Rote Prismen. Verpufft oberhalb 160°. Löslich in Wasser und Alkohol mit karmoisinroter Farbe, in Äther mit zinnoberroter Fluorescenz. Die wäbr. Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak braun.

**7-Äthoxy-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2), Orcirufin-äthyläther**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Silbersalz des Orcirufins beim Erwärmen mit Äthyljodid und Alkohol (NIETZKI, MÄCKLER, B. 23, 721). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 269°.



**7-Acetoxy-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2), O-Acetyl-orcirufin**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Orcirufin mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, MÄCKLER, B. 23, 721). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). — F: 204°.



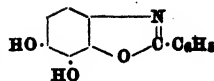
**4. Normorphin**  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  =  $(\text{HO})_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ONH}$ , s. Syst. No. 4784.

**Morphin**  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  =  $(\text{HO})_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}(\text{CH}_3)$  sowie dessen Isomere und Derivate (z. B. Kodein) s. Syst. No. 4784.



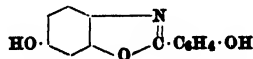
7. Dioxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-17} O_3 N$ .1. Dioxy-Verbindungen  $C_{13} H_9 O_3 N$ .

1. **6.7-Dioxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{13} H_9 O_3 N$ , s. nebenstehende Formel.



**6.7-Bis-benzoyloxy-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{27} H_{17} O_5 N = (C_6 H_5 \cdot CO \cdot O) \cdot C_6 H_4 \cdot \langle \overset{N}{\text{O}} \rangle \cdot C \cdot C_6 H_5$ . B. Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-pyrogallol (Bd. XIII, S. 825) mit Benzoylchlorid (EINHORN, COBLINER, PREIFFER, B. 37, 118). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 144°.

2. **6-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-benzoxazol**  $C_{15} H_9 O_3 N$ , s. nebenstehende Formel.



**6-Äthoxy-2-[4-äthoxy-phenyl]-bensthasol**  $C_{17} H_{17} O_3 NS = C_6 H_5 \cdot O \cdot C_6 H_4 \cdot \langle \overset{N}{S} \rangle \cdot C \cdot C_6 H_4 \cdot O \cdot C_6 H_5$ . B. Bei der Oxydation von [4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-p-phenetidid (Bd. XIII, S. 494) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (GATTERMANN, J. pr. [2] 59, 588). — Nadeln (aus Eisessig). F: 163°.

2. Dioxy-Verbindung  $C_{16} H_{15} O_3 N = (HO)_2 C_{16} H_{15} ONH$ .

Thebain  $C_{16} H_{21} O_3 N = (CH_3 \cdot O) \cdot C_{16} H_{15} ON(CH_3)$  und seine Derivate s. Syst. No. 4786.

8. Dioxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-19} O_3 N$ .1. Dioxy-Verbindungen  $C_{15} H_{11} O_3 N$ .

1. **3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-[3.5-dioxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{15} H_{11} O_3 N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \quad \text{oder} \quad \text{HC} - \text{C} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4(\text{OH})_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ (\text{HO})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{oder} \quad \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

**3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-[3.5-dimethoxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{17} H_{15} O_3 N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \quad \text{oder} \quad \text{HC} - \text{C} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{oder} \quad \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
. B. Beim Kochen von 3.5-Dimethoxy- $\omega$ -benzoyl-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (BÜLOW, RIESS, B. 35, 3904). Beim Erhitzen von 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Bd. XVII, S. 207) mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Rohr auf 160° (B., R., B. 36, 2301). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83° (B., R., B. 36, 2301). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B., R., B. 35, 3904).

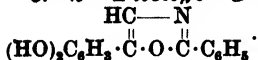
2. **2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-oxazol**  $C_{15} H_{11} O_3 N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$$

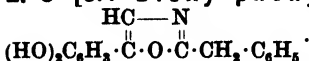
**2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-oxazol**  $C_{17} H_{15} O_3 N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Anisaldehyd und Anisaldehydcyanhydrin (MINOVICI, B. 29, 2100; 32, 2208; McCOMBIE, PARRY, Soc. 95, 585). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Ligroin). F: 145° (M.; McC., P.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Äther, schwer in Benzol (M., B. 32, 2208). — Gibt mit Brom in Eisessig eine Verbindung [rote Nadeln; F: 155° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Eisessig], die an der Luft allmählich, schnell bei Berührung mit Wasser oder Alkohol in das Monobromderivat  $C_{17} H_{15} O_3 NBr$  [Nadeln (aus Alkohol oder Äther); F: 115°] übergeht (M., B. 32, 2209). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man ein Dinitroderivat  $C_{17} H_{13} O_3 N_2$  [Krystalle (aus Eisessig); F: 200°; unlöslich in allen Lösungsmitteln außer Eisessig] (M., B. 32, 2209). —  $C_{17} H_{15} O_3 N + HCl$ . F: 195° (Zers.) (M., B. 29, 2101; McC., P.).

3. 2-Phenyl-5-[3,4-dioxy-phenyl]-oxazol  $C_{15}H_{11}O_3N =$ 2-Phenyl-5-[3,4-dimethoxy-phenyl]-oxazol  $C_{17}H_{15}O_3N =$ 

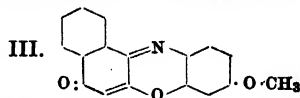
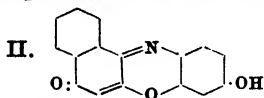
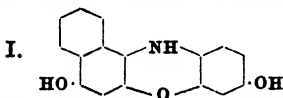
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{N} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  B. Bei kurzem Erwärmen von  $\omega$ -Benzamino-acetoveratron (Bd. XIV, S. 255) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ROBINSON, Soc. 95, 2172). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit blauer Fluorescenz. — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. 5-[3,4-Dioxy-phenyl]-2-benzyl-oxazol  $C_{16}H_{13}O_3N =$ 5-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-2-benzyl-oxazol  $C_{18}H_{17}O_3N =$ 

$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{N} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  B. Beim Behandeln von  $\omega$ -Phenacetamino-acetoveratron (Bd. XIV, S. 255) mit konz. Schwefelsäure (ROBINSON, Soc. 95, 2173). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in warmem Petroläther.

9. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-21}O_3N$ .2,7-Dioxy-3,4-benzo-phenoxazin  $C_{16}H_{11}O_3N$ , Formel I.

7-Oxy-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16}H_9O_3N$ , Formel II, bezw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 3,4-Benzo-phenoxazon-(7) mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoff-

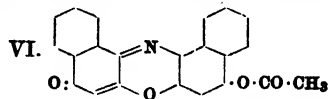
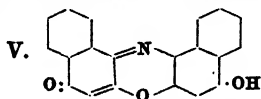
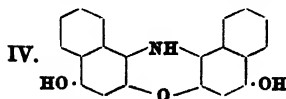


säure (O. FISCHER, HEPP, B. 36, 1810). In geringer Menge neben 2-Amino-3,4-benzo-phenoxazon-(7) (Syst. No. 4382) beim Kochen von 3,4-Benzo-phenoxazon-(7) mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (F., H., B. 36, 1813; KEHRMANN, DE GOTTRAU, B. 36, 2575). — Braunrote Nadeln (aus 60%iger Essigsäure) oder Prismen (aus Pyridin + Essigsäure). Löslich in Alkalilauge mit violetter Farbe und (namentlich bei Gegenwart von Alkohol) intensiv roter Fluorescenz (F., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau (F., H.).

7-Methoxy-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{17}H_{11}O_3N$ , Formel III. B. Beim Erhitzen von 3,4-Benzo-phenoxazon-(7) mit Methyljodid in Methanol unter Druck (O. FISCHER, HEPP, B. 36, 1811). — Rötlichbraune Nadeln (aus Pyridin). F: 270—271°. Sublimiert und destilliert unzer setzt. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe, ziemlich leicht in Chloroform; die orangerote Lösung in Eisessig fluoresciert grünlich und wird auf Zusatz von Salzsäure rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser violett, dann rot und schließlich gelbrot unter Abscheidung gelber Flocken.

10. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-27}O_3N$ .2,7-Dioxy-3,4;5,6-dibenzo-phenoxazin  $C_{20}H_{13}O_3N$ , Formel IV.

7-Oxy-3,4;5,6-dibenzo-phenoxazon-(2)  $C_{20}H_{11}O_3N$ , Formel V. B. Beim Durchleiten von Luft durch eine wäßrige, Ammoniak oder besser Natriumacetat enthaltende Lösung



von salzsaurem 4-Amino-1,3-dioxy-naphthalin (KEHRMANN, B. 28, 357). — Grün glänzende, dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit hell-

carminroter Farbe und feuerroter Fluoreszenz. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau mit purpurroter Fluoreszenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau und fluoresciert rot; beim Erhitzen der Lösung entsteht eine Sulfonsäure. — Hydrochlorid. Grünglänzende, dunkelblaue Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — Sulfat. Grünglänzende Nadeln. Wird beim Kochen mit Wasser zerlegt.

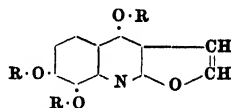
**7-Acetoxy-3,4; 5,6-dibenzo-phenoxazon-(2)**  $C_{22}H_{13}O_4N$ , Formel VI (S. 133). *B.* Bei kurzem Kochen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, *B.* 28, 358). — Rote Nadeln (aus Toluol). *F.*: ca. 200°. Die Lösungen sind gelbrot und fluorescieren gelb. — Wird durch konz. Schwefelsäure verseift.

## C. Trioxy-Verbindungen.

### Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$ .

**1. 4,7,8-Trioxo-[furano-2',3':2,3-chinolin]<sup>1)</sup>**  $C_{11}H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**4,7,8-Trimethoxy-[furano-2',3':2,3-chinolin]<sup>1)</sup>, Skimmianin**  $C_{14}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASAHINA, INUBUSE, *B.* 63 [1930], 2052. — *V.* Findet sich in allen Teilen, besonders in den Blättern, von *Skimmia japonica* (HONDA, *Ar. Pth.* 52, 83). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). *F.*: 175,5° (*H.*). Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in Methanol, schwer in Äther, Isoamylalkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther (*H.*). Löslich in Mineralsäuren unter Bildung bitter schmeckender kristallisierter Salze, die durch Wasser und Alkohol zerlegt werden (*H.*). Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat in Rotbraun übergeht (*H.*). Gibt mit den üblichen Alkaloidreagenzien voluminöse Fällungen (*H.*). —  $2C_{11}H_7O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Plättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (*H.*).

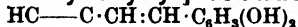


**2. Trioxy-Verbindung**  $C_{16}H_{17}O_4N = (HO)_3C_{16}H_{13}ONH$ .

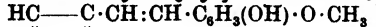
**Oxykodein**  $C_{16}H_{21}O_4N = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_{16}H_{13}ON(CH_3)$ , s. Syst. No. 4785.

## D. Tetraoxy-Verbindungen.

**3,5-Bis-[3,4-dioxy-styryl]-isoxazol**  $C_{19}H_{15}O_8N =$

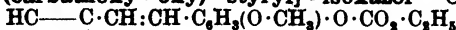


**3,5-Bis-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-isoxazol**  $C_{21}H_{19}O_8N =$



$(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\parallel}} C \cdot O$ . *B.* Beim Kochen von Curcumin (Bd. VIII, S. 554) mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 30, 194; vgl. MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* 43 [1910], 2170; vgl. a. JACKSON, CLARKE, *Am.* 45 [1911], 58). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 173° (*Cia.*, *S.*).

**3,5-Bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-styryl]-isoxazol**  $C_{27}H_{27}O_9N =$



$(C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\parallel}} C \cdot O$ . *B.* Beim Behandeln von Curcumin-O,O'-dicarbonsäure-diäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin (MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* 43 [1910], 2170). Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die vorangehende Verbindung (*M.*, v. K., *L.*). — Blätter (aus Alkohol). *F.*: 139—140°.

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

### III. Oxo-Verbindungen.

#### A. Monooxo-Verbindungen.

##### 1. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-1} O_2 N$ .

###### 1. Anhydro-[oxymethyl-carbamidsäure] $C_5 H_5 O_2 N = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ .

**N.N'-Diphenyl-S.N-methylen-isothioharnstoff**  $C_{14} H_{11} N_2 S =$   
 $S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ C:N \cdot C_6 H_5 \end{smallmatrix} > N \cdot C_6 H_5$ . *B.* Bei Einw. von Methylenjodid auf N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (FOERSTER, *B.* 21, 1872). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 68°. Äußerst leicht löslich in Alkohol. —  $2C_{14} H_{11} N_2 S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

**Verbindung**  $C_8 H_5 NCl_2 S_2 = S < \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CS \end{smallmatrix} > N \cdot C_6 H_5 (?)$ . *B.* Beim Zufügen von 3 Mol Anilin zu einer siedenden Lösung von Dithiokohlensäure-S-trichlormethylesterchlorid (Bd. III, S. 215) in Benzol (RATHKE, *B.* 21, 2540). — Blättchen (aus Äther). *F*: 69,5°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Alkohol unter allmählicher Zersetzung. — Zerfällt bei der Destillation für sich oder im Wasserdampf-Strom in Phenylisocyanat und Thiophosgen; beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° treten anstatt letztgenannter Verbindung Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf. Wird durch warme Kalilauge nur langsam angegriffen, durch alkoh. Kalilauge schnell zerstört unter Bildung geringer Mengen Xanthogenanilid (Bd. XII, S. 386).

###### 2. Oxo-Verbindungen $C_3 H_5 O_2 N$ .

###### 1. 2-Oxo-oxazolidin, Oxazolidon - (2), Anhydro - [(β-oxy-äthyl)-carbamidsäure] $C_3 H_5 O_2 N = \begin{smallmatrix} H_2C-NH \\ H_2C \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus bromwasserstoffsäurem β-Brom-

äthylamin beim Kochen mit Silbercarbonat in wäßr. Lösung (GABRIEL, *B.* 21, 568) oder beim Erwärmen mit Natriumdicarbonat in wäßr. Lösung auf 40–60° (G., ESCHENBACH, *B.* 30, 2494; G., *B.* 38, 2410). Beim Umsetzen von salzsaurem β-Oxy-äthylamin mit Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung und Destillieren des Reaktionsprodukts (KNORR, RÖSSLER, *B.* 36, 1281). Bei der Destillation von N-[β-Oxy-äthyl]-carbamidsäuremethylester (Bd. IV, S. 286) unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck (FRANCHIMONT, LUBLIN, *R.* 21, 47). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). *F*: 90–91° (G., *B.* 21, 568), 91° (F., L.). *Kp.*: ca. 200° (K., R.). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (G., *B.* 21, 568), leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol (F., L.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 3-Nitroso-oxazolidon-(2) (G., *B.* 38, 2410). Bei Einw. von wasserfreier Salpetersäure erhält man 3-Nitro-oxazolidon-(2) (F., L.). Bei Einw. von Anilin entsteht N-Phenyl-N.N'-äthylen-harnstoff (Bd. XXIV, S. 3) (G., E.).

**Oxazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-Δ<sup>2</sup>-oxazolin**  $C_3 H_5 ON_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-NH \\ H_2C \cdot O \cdot C:NH \end{smallmatrix}$  bzw.

$\begin{smallmatrix} H_2C-N \\ H_2C \cdot O \cdot C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ , **O.N-Äthylen-isoharnstoff**. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von je 1 Mol β-Brom-äthylamin-hydrobromid und Kaliumcyanat (GABRIEL, *B.* 23, 1150). — Hydrobromid. Hygroskopische Krystalle. —  $C_3 H_5 ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Orangefarbene Blätter (aus Wasser). —  $2C_3 H_5 ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe, mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_3 H_5 ON_2 + C_6 H_5 O_2 N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F*: 186° bis 188°.

Oxazolidon-(2)-anil bzw. 2-Anilino- $\Delta^1$ -oxazolin  $C_8H_9ON_2 = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_5 \end{array}$

bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ , N-Phenyl-O-N'-äthylen-isoharnstoff. B. Aus N-[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 348) (GABRIEL, STELZNER, B. 28, 2937) oder N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (MENNE, B. 33, 658) beim Kochen mit Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (G., St.), 118—119° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Wasser mit alkal. Reaktion (G., St.). — Pikrat  $C_8H_9ON_2 + C_6H_5O_3N_3$ . F: 175° (bei raschem Erhitzen).

3-Phenyl-oxazolidon-(2)  $C_9H_9O_2N = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} O \end{array}$ . B. Bei Einw. von flüssigem

Phosgen auf  $\beta$ -Anilino-äthylalkohol (OTTO, J. pr. [2] 44, 17). Beim Kochen von Carbanilsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester] erst für sich, dann mit konz. Kalilauge (NEMIROWSKY, J. pr. [2] 31, 175). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 124° (N.), 122° (O.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° in [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-anilin und Kohlendioxyd.

3- $\alpha$ -Naphthyl-oxazolidon-(2)  $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} O \end{array}$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthyl-carbaminsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester] (Bd. XII, S. 1236) mit Kalilauge (1:2) (OTTO, J. pr. [2] 44, 18). — Blättchen. F: 125°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

3- $\beta$ -Naphthyl-oxazolidon-(2)  $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} O \end{array}$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Naphthyl-carbaminsäure-[ $\beta$ -chlor-äthylester] (Bd. XII, S. 1292) mit Kalilauge (1:2) (OTTO, J. pr. [2] 44, 18). — Tafeln. F: 189°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol.

3-Nitroso-oxazolidon-(2)  $C_3H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot NO \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} O \end{array}$ . B. Aus Oxazolidon-(2) beim

Behandeln mit Kaliumnitrit und verd. Salzsäure bei 0° oder bei Einw. von Stickoxyden auf eine äther. Suspension (GABRIEL, B. 38, 2410). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol mit gelber Farbe, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Petroläther. — Zersetzt sich oft explosionsartig. Entzündet sich bei Berührung mit konz. Kalilauge; beim Auflösen in verd. Alkalilaugen werden Acetylen und Stickstoff entwickelt.

3-Nitro-oxazolidon-(2)  $C_3H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot NO_2 \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot \dot{C} O \end{array}$ . B. Beim Eindampfen von Oxazolidon-(2) mit wasserfreier Salpetersäure (FRANCHIMONT, LUBLIN, R. 21, 49). — Nadeln (aus Benzol). F: 111°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und  $\beta$ -Nitramino-äthylalkohol. Beim Sättigen einer Lösung in Benzol mit Ammoniak und Kochen des erhaltenen Niederschlags mit Alkohol erhält man N-Nitro-N-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-harnstoff.

Thiazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino- $\Delta^1$ -thiazolin  $C_3H_5N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot \dot{C} : NH \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot \dot{C} \cdot NH_2 \end{array}$ , S,N-Äthylen-isothioharnstoff. B. Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin und Kaliumrhodanid (GABRIEL, B. 22, 1141). — Nadeln oder Schuppen (aus Benzol). F: 84—85° (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und warmem Benzol (G.). Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einsäurige Base (G.). — Zerfällt bei der Destillation (G.). Das Hydrobromid gibt bei der Oxydation mit Bromwasser Taurocarbaminsäure (Bd. IV, S. 530) (G.). 3-Methylthiazolidon-(2)-imid wird beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 200° zum Teil zerlegt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd (G.). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension in Benzol erhält man 2-Phenyl- $\Delta^1$ -thiazolin (S. 48) und ein Nitroderivat  $C_9H_9O_2N_2S$  [gelbliche Nadeln (aus Eisessig); F: 203—204° (Zers.)] (G., LEUPOLD, B. 31, 2834). Beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol entsteht das Hydrojodid des 3-Methylthiazolidon-(2)-imids (G., B. 22, 1146). — Salze: G., B. 22, 1141, 1142. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). F: 198—199°. —  $C_3H_5N_2S + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 172,5—173,5°. Leicht löslich in Wasser. — Chloraurat. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich. — Chloroplatinat. Citronengelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 235° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

**Thiazolidon-(2)-methylimid** bzw. **2-Methylamino-4<sup>2</sup>-thiazolin**  $C_4H_6N_2S =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ H_2C-S-C:N-CH_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C-S-C:NH-CH_3 \end{array}, \text{ N-Methyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff.}$$
  
*B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -Brom-äthylamin in Benzol-Lösung mit Methylsenföhl (GABRIEL, *B.* 22, 1148). — Nadeln (aus Ligroin). *F.* 90°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einsäurige Base. — Oxydation mit Bromwasser: *G.* — Chloraurat und Chloroplatinat. Nadeln (aus Wasser). — Pikrat. *F.* 224—226°.

**Thiazolidon-(2)-anil** bzw. **2-Anilino-4<sup>2</sup>-thiazolin**  $C_9H_{10}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ H_2C-S-C:N-C_6H_5 \end{array}$$
  
bzw. 
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ H_2C-S-C:NH-C_6H_5 \end{array}, \text{ N-Phenyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff. } B. \text{ Beim Zufügen von Phenylsenföhl zu einer Benzol-Lösung von } \beta\text{-Brom-äthylamin (MENNE, } B. 33, 659). \text{ Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'.N'-äthylen-thioharnstoff (Bd. XX, S. 2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf } 100^\circ \text{ (GABRIEL, STELZNER, } B. 28, 2936). \text{ — Nadeln (aus verd. Alkohol), Säulen (aus Benzol). } F: 160^\circ \text{ (G., Str.), } 159-160^\circ \text{ (M.). Leicht löslich in Äther und heißem Benzol (M.) sowie in Alkohol, warmem Amylalkohol und Essigester, schwer in Wasser; leicht löslich in Säuren (G., Str.). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (M.). — Liefert bei Einw. von Methyljodid das Hydrojodid des 2-Methylanilino-4<sup>2</sup>-thiazolins (Syst. No. 4337) (M.). — } C_9H_{10}N_2S + HCl + AuCl_3. \text{ Gelbes Pulver. } F: 140-142^\circ \text{ (M.). — } 2C_9H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4. F: 199^\circ \text{ bis } 202^\circ \text{ (M.). — Pikrat } C_9H_{10}N_2S + C_6H_5O_7N_3. \text{ Gelbe Nadeln. } F: 198-202^\circ \text{ (M.).}$$

**3-Methyl-thiazolidon-(2)-imid, N-Methyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff**  
 $C_4H_6N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N-CH_3 \\ | \\ H_2C-S-C:NH \end{array}$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Thiazolidon-(2)-imid bei Einw. von Methyljodid in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur, schnell im Rohr bei 100° (GABRIEL, *B.* 23, 1146). Das Hydrochlorid erhält man beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Methyl- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]\text{-amin}$  und Natriumrhodanid (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* 34, 3549). — Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar (*G.*). Leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (*G.*). Das Hydrobromid gibt bei der Oxydation mit Bromwasser N-Methyl- $\alpha$ -amin (*Bd.* IV, S. 529) (*G.*). —  $C_4H_6N_2S + HI$ . Krystalle. *F.* 159—160° (*G.*). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (*G.*). — Chloraurat und Chloroplatinat. Nadeln (aus Wasser) (*G.*). — Pikrat  $C_4H_6N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln (aus Wasser). *F.* 200—203° (*G.*; vgl. *M.*, *F.*).

**3-Äthyl-thiazolidon-(2)-äthylimid, N.N'-Diäthyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff**  
 $C_7H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N-C_2H_5 \\ | \\ H_2C-S-C:N-C_2H_5 \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diäthyl-thioharnstoff mit Äthylenbromid zum gelinden Sieden (NOAH, *B.* 23, 2198). — Öl.  $Kp_{745}$ : 224°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Chlor in salzsaurer Lösung und nachfolgendem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° N-Äthyl- $\alpha$ -amin (*Bd.* IV, S. 503), Äthylamin und Kohlendioxyd.

**3-Phenyl-thiazolidon-(2)**  $C_9H_9ONS = \begin{array}{c} H_2C-N-C_6H_5 \\ | \\ H_2C-S-C:O \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (*s. u.*) mit verd. Salzsäure auf ca. 200° (WILL, *B.* 15, 344). Aus 3-Phenyl-thiothiazolidon-(2) (*S.* 140) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure oder sehr verdünnter warmer Salpetersäure (*W.*) oder beim Kochen mit Chloressigsäure und Alkohol (EVERS, *B.* 21, 976). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.* 79°. Destilliert unzersetzt (*W.*). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien, löslich in konz. Mineralsäuren (*W.*). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert (*W.*).

**3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil, N.N'-Diphenyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff**  
 $C_{12}H_{11}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N-C_6H_5 \\ | \\ H_2C-S-C:N-C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (*Bd.* XII, S. 394) mit Äthylenbromid (WILL, *B.* 14, 1490; 15, 343). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 136° (*W.*, *B.* 14, 1490). Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300° (*W.*, *B.* 15, 343). Schwer löslich in kaltem Alkohol (*W.*, *B.* 14, 1490). Bildet mit den meisten Säuren krystallisierte Salze (*W.*, *B.* 15, 343). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine Verbindung  $C_{12}H_{11}O_2N_2S$  (*S.* 138) (ANDREASCH, *M.* 4, 134). Bleibt beim Kochen mit Säuren oder mit alkoh. Kalilauge unverändert (*W.*, *B.* 14, 1490). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° 3-Phenyl-thiazolidon-(2) (*W.*, *B.* 15, 344). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff

auf 200° erhält man 3-Phenyl-thiothiazolidon-(2) (S. 140) (W., B. 15, 345). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (W., B. 15, 343). —  $C_{15}H_{14}N_2S + H_2SO_4$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., B. 15, 343).

Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2N_2S$  [Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure  $H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$   $H_2C \cdot SO_2 \cdot N \cdot C_6H_5$  (?)]. Zur Konstitution vgl. WOLFFBAUER, *M.* 25, 683. — B. Bei vorsichtigem Behandeln von 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (S. 137) mit Kaliumchlorat und Salzsäure (ANDREASCH, *M.* 4, 134). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in N-Phenyltaurin (Bd. XII, S. 541), Anilin und Kohlendioxyd.

3-Phenyl-thiazolidon-(2)- $\alpha$ -naphthylimid, N-Phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff  $C_{15}H_{16}N_2S = H_2C \cdot N \cdot C_6H_5$   $H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . B. Neben 3- $\alpha$ -Naphthyl-thiazolidon-(2)-anil (S. 139) bei Einw. von Äthylenbromid auf N-Phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 1241) (FÖRSTER, *B.* 21, 1869). Bildet sich ferner bei Einw. von  $\alpha$ -Naphthylamin auf 3-Phenyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 140) (F.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff 3-Phenyl-thiothiazolidon-(2) und  $\alpha$ -Naphthylsenfö. —  $2C_{15}H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ .

3-o-Tolyl-thiazolidon-(2)-o-tolylimid, N.N'-Di-o-tolyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff  $C_{17}H_{18}N_2S = H_2C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   $H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Umsetzen von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 807) mit Äthylenbromid (WILL, BIELSCHOWSKY, *B.* 15, 1317). — Blättchen. F: 91°. Ist unzersetzt flüchtig. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° 3-o-Tolyl-thiothiazolidon-(2) (S. 140).

3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)  $C_{16}H_{11}ONS = H_2C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   $H_2C \cdot S \cdot CO$ . B. Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-p-tolylimid (s. u.) mit verd. Schwefelsäure auf 200° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1316). Aus 3-p-Tolyl-thiothiazolidon-(2) (S. 141) beim Behandeln mit sehr verd. Salpetersäure oder beim Kochen mit Chromschwefelsäure (W., B., *B.* 15, 1315). Bei Einw. von Alkalien oder Silberoxyd auf 3-p-Tolyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) (W., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. Ist unzersetzt flüchtig. Unlöslich in verd. Säuren und Alkaliläugen, löslich in konz. Schwefelsäure. — Ist beständig gegen siedende Alkaliläugen.

3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-anil, N-Phenyl-N'-p-tolyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff  $C_{18}H_{18}N_2S = H_2C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   $H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 3-p-Tolyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) mit Anilin (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1315). — Blättchen. F: 128°. Unzersetzt flüchtig.

3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-o-tolylimid, N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff  $C_{17}H_{18}N_2S = H_2C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   $H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei Einw. von o-Toluidin auf 3-p-Tolyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1315). — F: 82° (W., B.), 110° (DAINS u. Mitarbeiter, *Am. Soc.* 47 [1925], 1985). Unzersetzt flüchtig (W., B.).

3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-p-tolylimid, N.N'-Di-p-tolyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff  $C_{17}H_{18}N_2S = H_2C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   $H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 948) und Äthylenbromid (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1314). Bei Einw. von p-Toluidin auf 3-p-Tolyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) (W., B.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112° (W., B.). Ist unzersetzt flüchtig (W., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol; sehr leicht löslich in Salzsäure und Schwefelsäure (W., B.). Liefert bei Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure bei 40—50° die Verbindung  $C_{17}H_{18}O_2N_2S$  (S. 139) (WOLFFBAUER, *M.* 25, 683). Reagiert heftig mit Brom und mit konz. Salpetersäure (WILL, B.). Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2) und p-Toluidin (WILL, B.). Wird beim Kochen mit alkoh. Ammoniak nicht verändert (WILL, B.). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 210° erhält man 3-p-Tolyl-thiothiazolidon-(2) (S. 141) (WILL, B.). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser). F: 219° (WILL, B.). —  $C_{17}H_{18}N_2S + H_2SO_4$ . Krystalle. F: 194° (WILL, B.).

Verbindung  $C_{17}H_{15}O_2N_2S$   $\left[ \begin{array}{l} \text{Anhydrid der Di-p-tolyl-taurocarbaminsäure} \\ H_2C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \\ H_2C \cdot SO_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \right. (?)$ . B. Bei der Oxydation von 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-p-tolyimid (S. 138) mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei 40–50° (WOLFFBAUER, *M.* **25**, 683). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in N-p-Tolyl-aurin (Bd. XII, S. 974), p-Toluidin und Kohlendioxyd.

**3-Benzyl-thiazolidon-(2)-imid, N-Benzyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff**  $C_{16}H_{15}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:NH \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. UEDINCK, *B.* **32**, 973 Anm. —

B. Beim Erwärmen von bromwasserstoffsäurem [ $\beta$ -Brom-äthyl]-benzylamin mit Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 100° erhält man das Rhodanid (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2384). — Rhodanid  $C_{10}H_{12}N_2S + CHNS$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 165–166° (G., St.).

**3- $\alpha$ -Naphthyl-thiazolidon-(2)-anil, N-Phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff**  $C_{13}H_{11}ONS = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 3- $\alpha$ -Naphthyl-thiazolidon-(2)- $\alpha$ -naphthylimid (s. u.) mit verd. Salzsäure im Rohr auf 200° (EVERS, *B.* **21**, 970). — Nadeln. F: 102°.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-thiazolidon-(2)-anil, N-Phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff**  $C_{13}H_{11}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Neben 3-Phenyl-thiazolidon-(2)- $\alpha$ -naphthylimid (S. 138) beim Behandeln von N-Phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 1241) mit Äthylenbromid (FOERSTER, *B.* **21**, 1869). Durch Einw. von Methyljodid auf 3- $\alpha$ -Naphthyl-thiothiazolidon-(2) (S. 141) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin (F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff 3- $\alpha$ -Naphthyl-thiothiazolidon-(2) und Phenylsenfö. —  $2C_{13}H_{11}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ .

**3- $\alpha$ -Naphthyl-thiazolidon-(2)- $\alpha$ -naphthylimid, N.N'-Di- $\alpha$ -naphthyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff**  $C_{22}H_{18}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N.N'-Di- $\alpha$ -naphthyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 1242) mit Äthylenbromid auf 100° (EVERS, *B.* **21**, 967). — Nadeln. F: 139°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° 3- $\alpha$ -Naphthyl-thiazolidon-(2) (S. 138) (E., *B.* **21**, 970). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160° erhält man 3- $\alpha$ -Naphthyl-thiothiazolidon-(2) (S. 141) und  $\alpha$ -Naphthylsenfö (E., *B.* **21**, 972). —  $2C_{22}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme.

**3- $\beta$ -Naphthyl-thiazolidon-(2)- $\beta$ -naphthylimid, N.N'-Di- $\beta$ -naphthyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff**  $C_{22}H_{18}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N.N'-Di- $\beta$ -naphthyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 1295) mit Äthylenbromid (EVERS, *B.* **21**, 968). — Blätter (aus Alkohol). F: 172°. — Wird am Licht rötlich. —  $2C_{22}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 146°, ohne zu schmelzen.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2)**  $C_{16}H_{11}O_2NS = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{array}$ . B. Beim Kochen von 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiothiazolidon-(2) (S. 141) mit Chloressigsäure und Alkohol (FOERSTER, *B.* **21**, 1867). Bei Einw. von Silberoxyd auf 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) (F.). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 116°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2)-anil**  $C_{16}H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-[2-methoxy-phenyl]-thioharnstoff (Bd. XIII, S. 376) mit Äthylenbromid (FOERSTER, *B.* **21**, 1868). Das Hydrojodid erhält man bei Einw. von Anilin auf 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) (F.). — Krystalle. F: 143°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiothiazolidon-(2) und Phenylsenfö. —  $2C_{16}H_{11}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$ .

**3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2)-[2-methoxy-anil]**  $C_{17}H_{13}O_2N_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-thioharn-



stoff (Bd. XIII, S. 376) mit Äthylbromid (FOERSTER, B. 21, 1864). Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von o-Anisidin auf 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (S. 141) (F., B. 21, 1867). — Prismen. F: 128°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiothiazolidon-(2). —  $2C_{17}H_{15}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Nur in trockenem Zustand bei 100° beständig.

Thiothiazolidon-(2) bzw. 2-Mercapto- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_2H_5NS_2 = \begin{array}{c} H_3C-NH \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot CS \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Brom-äthylamin mit Schwefelkohlenstoff in wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung (GABRIEL, B. 22, 1152). Beim Erwärmen von  $\beta$ -Amino-äthylalkohol mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Kalilauge (MAQUENNE, ROUX, C. r. 134, 1589; R., A. ch. [8] 1, 119; KNORR, RÖSSLER, B. 36, 1281). Beim Behandeln von Äthylamin (Bd. XX, S. 1) mit Schwefelkohlenstoff in Äther unter Eiskühlung und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (G., STELZNER, B. 28, 2931). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 106–107° (G.; G., St.). Löslich in Wasser und Benzol in der Wärme sowie in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalien (G.). — Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser Taurin, Schwefelsäure und Kohlendioxyd (G.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 155° in  $\beta$ -Mercapto-äthylamin, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff (G., LEUPOLD, B. 31, 2837). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Suspension unter Kühlung erhält man Bis- $[\Delta^2$ -thiazolinylnyl-(2)]-sulfid (S. 94) (G., St.). Das Kaliumsalz gibt bei Einw. von Methyljodid 2-Methylmercapto- $\Delta^2$ -thiazolin (G.).

3-Isoamyl-thiothiazolidon-(2)  $C_8H_{15}NS_2 = \begin{array}{c} H_3C-N \cdot C_4H_9 \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Bei der Umsetzung von Isoamylamin mit Schwefelkohlenstoff und Äthylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, B. 35, 3385, 3577). — Gelbe Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 155–157°.

3-Phenyl-thiothiazolidon-(2)  $C_9H_9NS_2 = \begin{array}{c} H_3C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (S. 137) mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 200° (WILL, B. 15, 345). — Krystalle (aus Benzol), Spieße (aus Alkohol). Rhombisch pyramidal (Fock, B. 21, 1866; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 260). F: 134° (W.), 128° (FOERSTER, B. 21, 1871). Destilliert unter geringer Zersetzung (W.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, leichter in Äther; unlöslich in verd. Säuren und Alkalilauge (W.). — Gibt bei der Oxydation mit sehr verd. Salpetersäure oder besser Chromschwefelsäure 3-Phenyl-thiazolidon-(2) (W.); die gleiche Verbindung entsteht beim Kochen mit Chloressigsäure und Alkohol (EVERS, B. 21, 976). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 3-Phenyl-thiazolidin (FOER.; vgl. W.). Wird durch siedende konzentrierte Salpetersäure in ein Mononitro-Derivat vom Schmelzpunkt 170–171° übergeführt (W.). Wird durch siedende Alkalilauge nur wenig verändert (W.). Verbindet sich leicht mit 1 Mol Methyljodid zu 3-Phenyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?) (s. u.) (W.).

3-Phenyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?)  $C_{10}H_{11}NIS_2 = \begin{array}{c} H_3C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot CI \cdot S \cdot CH_3 \end{array}$  (?). B. s. o. — Krystalle. F: 149° (WILL, B. 15, 346). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — Gibt beim Schütteln mit Silberoxyd oder beim Erwärmen mit Kalilauge 3-Phenyl-thiazolidon-(2) und Methylmercaptan (W.). Liefert bei Einw. von Anilin 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (S. 137) und Methylmercaptan (W.); reagiert analog mit  $\alpha$ -Naphthylamin (FOERSTER, B. 21, 1870).

3-o-Tolyl-thiothiazolidon-(2)  $C_{10}H_{11}NS_2 = \begin{array}{c} H_3C-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 3-o-Tolyl-thiazolidon-(2)-o-tolylimid (S. 138) mit Schwefelkohlenstoff auf 200° (WILL, BIELSCHOWSKI, B. 15, 1317). — F: 129°. — Verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der nachstehenden Verbindung.

3-o-Tolyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?)  $C_{11}H_{13}NIS_2 = \begin{array}{c} H_3C-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot CI \cdot S \cdot CH_3 \end{array}$  (?). B. s. o. — Prismen (aus Alkohol). F: 151° (WILL, BIELSCHOWSKI, B. 15, 1318). — Gibt beim Behandeln mit Alkalien 3-o-Tolyl-thiazolidon-(2) und Methylmercaptan. Bei Einw. von o-Toluidin entsteht 3-o-Tolyl-thiazolidon-(2)-o-tolylimid (S. 138).

**3-p-Tolyl-thiothiazolidon-(2)**  $C_{10}H_{11}NS_2 = \begin{matrix} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CS \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-p-tolyimid (S. 138) mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 210° (WILL, BIELSCHOWSKI, B. 15, 1314). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Destillierbar. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure oder sehr verd. Salpetersäure 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2). Wird von alkoh. Kalilauge und alkoh. Ammoniak kaum angegriffen. Verbindet sich in der Wärme mit 1 Mol Methyljodid zu der nachstehenden Verbindung.

**3-p-Tolyl-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?)**  $C_{11}H_{14}NIS_2 = \begin{matrix} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CI \cdot S \cdot CH_3 \end{matrix}$  (?). B. s. o. — Prismen. F: 107° (WILL, BIELSCHOWSKI, B. 15, 1315). Unlöslich in Wasser; unlöslich in Mineralsäuren. — Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser, schneller bei Anwendung von Silberoxyd oder Alkalilauge unter Bildung von Methylmercaptan und 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2) (S. 138). Bei Einw. von Anilin erhält man 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-anil (S. 138) und Methylmercaptan; analog verläuft die Reaktion mit o- und p-Toluidin.

**3-α-Naphthyl-thiothiazolidon-(2)**  $C_{13}H_{11}NS_2 = \begin{matrix} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CS \end{matrix}$ . B. Bei Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 3-α-Naphthyl-thiazolidon-(2)-anil (S. 139) (FOERSTER, B. 21, 1870) oder auf 3-α-Naphthyl-thiazolidon-(2)-α-naphthylimid (S. 139) bei 160° (EVERS, B. 21, 972). — Blätter aus (Alkohol). F: 198–199° (E.). Schwer löslich in Alkohol (E.). — Gibt mit Methyljodid eine Verbindung, die beim Behandeln mit Anilin in 3-α-Naphthyl-thiazolidon-(2)-anil übergeht (F.).

**3-[2-Methoxy-phenyl]-thiothiazolidon-(2)**  $C_{10}H_{11}ONS_2 = \begin{matrix} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CS \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2)-anil oder -[2-methoxy-anil] (S. 139) mit Schwefelkohlenstoff auf 200° (FOERSTER, B. 21, 1865, 1869). — Krystalle (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Fock, B. 21, 1865; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 261). F: 136° (FOER.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Äther. — Gibt bei der Oxydation, z. B. mit Chromschwefelsäure, sowie beim Kochen mit Chloressigsäure und Alkohol 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2). Gibt mit Methyljodid eine Verbindung  $C_{11}H_{14}ONIS_2$  (s. u.).

**3-[2-Methoxy-phenyl]-2-jod-2-methylmercapto-thiazolidin(?)**  $C_{11}H_{14}ONIS_2 = \begin{matrix} H_2C-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CI \cdot S \cdot CH_3 \end{matrix}$  (?). B. s. o. — Krystalle. Zersetzt sich bei 100° in die Komponenten; schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 141° (FOERSTER, B. 21, 1867). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2) (S. 139) und Methylmercaptan. Bei Einw. von Anilin entsteht das Hydrojodid des 3-[2-Methoxy-phenyl]-thiazolidon-(2)-anils (S. 139); analog verläuft die Reaktion mit o-Anisidin (F., B. 21, 1867, 1869).

**Selenazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-Δ<sup>2</sup>-selenazolin**  $C_3H_5N_2Se = \begin{matrix} H_2C-NH \\ | \\ H_2C \cdot Se \cdot C:NH \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} H_2C-N \\ | \\ H_2C \cdot Se \cdot C:NH_2 \end{matrix}$ , Se.N-Äthylen-isoselenharnstoff. B. Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von β-Brom-äthylamin-hydrobromid und Kalium-selenocyanat (Bd. III, S. 225) auf dem Wasserbad; man zerlegt es mit 33%iger Kalilauge (BARINGER, B. 23, 1003). — Leicht veränderliches Öl. — Beim Behandeln des Hydrobromids mit Bromwasser entsteht Oxazolidon-(2)-imid. —  $C_3H_5N_2Se + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Wird an der Luft rötlich. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. —  $2C_3H_5N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ . Mikroskopische Würfel. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_3H_5N_2Se + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 220°.

**2. 4-Oxo-oxazolidin, Oxazolidon-(4)**  $C_3H_5O_2N = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}$ .

**2,2-Dichlor-thiazolidon-(4)**  $C_3H_3ONCl_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CCl_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 2,4-Dioxo-thiazolidin mit 2–3 Mol Phosphorpentachlorid auf 130° (ARAPIDES, A. 249, 30). — Nadeln (aus Ligroin). F: 161°; zersetzt sich bei 170°. — Beim Behandeln mit Wasser oder mit Zinkstaub und Eisessig wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet.

3. **5-Oxo-oxazolidin, Oxazolidon-(5)**  $C_3H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot CH_2 \end{array}$

**3-Benzoyl-oxazolidon-(5) (?)**, Methylenhippursäure  $C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot CH_2 \end{array}$  (?). B. Aus freier Hippursäure bei Einw. von Polyoxymethylen und konz.

Schwefelsäure (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 148669; C. 1904 I, 411; *Frdd.* 7, 618) oder aus ihren Salzen beim Erhitzen mit sog. „Chlormethylalkohol“ (vgl. Bd. I, S. 580) zunächst auf 100°, dann auf 140° (SCH., D. R. P. 163238; C. 1905 II, 1301; *Frdd.* 8, 921). — Prismen (aus Essigester). F: 151° (SCH., D. R. P. 148669). Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Benzol und Petroläther; anscheinend nicht unzersetzt löslich in Soda-Lösung (SCH., D. R. P. 148669).

**3-[3-Nitro-benzoyl]-oxazolidon-(5) (?)**, Methylen-3-nitro-hippursäure  $C_{10}H_8O_5N_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot CH_2 \end{array}$  (?). B. Beim Schütteln von 3-Nitro-hippursäure mit Polyoxymethylen und konz. Schwefelsäure (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 153860; C. 1904 II, 678; *Frdd.* 7, 619). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester. — Spaltet leicht Formaldehyd ab.

4. **Anhydro-[( $\alpha$ -oxy-äthyl)-carbamidsäure]**  $C_3H_5O_2N = O \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$ .

Verbindung  $C_{15}H_{14}N_3ClS = S \begin{array}{c} \text{CCl}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ist von BUSCH, RENNER, B. 67 [1934], 385 als 3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-thiodiazolidon-(5)-anil (Syst. No. 4543) erkannt worden.

3. **Oxo-Verbindungen**  $C_4H_7O_2N$ .

1. **2-Oxo-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_4H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \quad | \\ H_2C-O- \cdot CO \end{array}$

**2-Imino-tetrahydro-1.3-oxazin** bzw. **2-Amino-1<sup>2</sup>-dihydro-1.3-oxazin**  $C_4H_8ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \quad | \\ H_2C-O- \cdot C \cdot NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-O- \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  **O.N-Trimethylen-isoharnstoff**. B. Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von  $\gamma$ -Brom-propylamin-hydrobromid und Kaliumcyanat (GABRIEL, LAUER, B. 23, 95). — Basisch riechendes Öl. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion sowie in Benzol. — Zieht Kohlendioxyd an. — Pikrat  $C_4H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 200°.

**3-Nitro-2-oxo-tetrahydro-1.3-oxazin (?)**  $C_4H_6O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ H_2C-O- \cdot CO \end{array}$  (?). B. Aus nicht näher beschriebenem 2-Oxo-tetrahydro-1.3-oxazin, dargestellt aus  $\gamma$ -Oxy-propylamin (Bd. III, S. 288) über N-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-carbamidsäureester, bei Einw. von wasserfreier Salpetersäure (FRANCHIMONT, LUBLIN, R. 21, 54). — Plättchen. F: 74°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und eine ölige Verbindung.

**2-Imino-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-Amino-1<sup>2</sup>-dihydro-1.3-thiazin**  $C_4H_8N_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \quad | \\ H_2C-S- \cdot C \cdot NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-S- \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  **S.N-Trimethylen-isothioharnstoff**. B. Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von  $\gamma$ -Brom-propylamin-hydrobromid und Kaliumrhodanid; man zerlegt es mit konz. Kalilauge (GABRIEL, LAUER, B. 23, 93). — Basisch riechendes Öl. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Unbeständig. —  $C_4H_8N_2S + HBr$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_4H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. F: 128°.

**2-p-Tolylimino-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-p-Toluidino-1<sup>2</sup>-dihydro-1.3-thiazin**  $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \quad | \\ H_2C-S- \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \quad | \\ H_2C-S- \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  **N-p-Tolyl-S.N'-trimethylen-isothioharnstoff**. B. Das Hydrojodid entsteht aus  $\gamma$ -Jod-propylamin und p-Tolylsenfö in äther. Lösung; man zerlegt es mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (FRÄNKEL, B. 30, 2508). — Tafeln (aus Wasser). F: 135°. Löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Essigester und Ligroin, fast unlöslich in Benzol. —  $C_{11}H_{14}N_2S + HI$ . Tafeln (aus

Wasser). F: 200°. —  $2C_7H_4N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Rötlichgelbe Nadeln. F: 208°. — Pikrat  $C_{11}H_{14}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 170°.

**3-Äthyl-2-äthylimino-tetrahydro-1.3-thiazin, N,N'-Diäthyl-S,N-trimethylen-isothioharnstoff**  $C_8H_{16}N_2S = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Bei gelindem Sieden einer Lösung von N,N'-Diäthyl-thioharnstoff in Trimethylenbromid (NOAH, B. 23, 2199). —  $2C_2H_5N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. F: 119° (Zers.).

**3-Phenyl-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin, N,N'-Diphenyl-S,N-trimethylen-isothioharnstoff**  $C_{16}H_{16}N_2S = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Aus N,N'-Diphenyl-thioharnstoff und Trimethylenbromid (FOERSTER, B. 21, 1872). — Nadeln. F: 139° (DAINS, BREWSTER, BLAIR, THOMPSON, Am. Soc. 44 [1922], 2641).

**3-[2-Methoxy-phenyl]-2-[2-methoxy-phenylimino]-tetrahydro-1.3-thiazin, N,N'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-S,N-trimethylen-isothioharnstoff**  $C_{18}H_{20}O_2N_2S = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (FOERSTER, B. 21, 1872). — Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°.

**2-Thion-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-Mercapto- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-thiazin**  $C_4H_6NS_2 = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - CS \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \\ H_2C - S - C \equiv SH \end{matrix}$ . B. Bei Einw. von Schwefelkohlenstoff auf  $\beta$ -Brom-propylamin in Wasser (GABRIEL, LAUER, B. 23, 91). — Krystalle. F: 132°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasser  $\gamma$ -Amino-propan- $\alpha$ -sulfonsäure.

**2-Imino-tetrahydro-1.3-selenazin** bzw. **2-Amino- $\Delta^2$ -dihydro-1.3-selenazin**  $C_4H_6N_2Se = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \\ H_2C - Se - C : NH \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot N \\ | \\ H_2C - Se - C \equiv NH_2 \end{matrix}$ , **Se,N-Trimethylen-isoselenharnstoff**. B. Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von  $\gamma$ -Brom-propylamin-hydrobromid und Kaliumselenocyanat (Bd. III, S. 225) (BARINGER, B. 23, 1005). —  $C_4H_6N_2Se + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 133—135°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. Wird schnell rötlich. — Chloroplatinat. Hellgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_4H_6N_2Se + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 50—53° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

**2. 2-Oxo-tetrahydro-1.4-oxazin, 2-Oxo-morpholin, Morpholon-(2)**  $C_4H_6O_2N = O < \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} > NH$ .

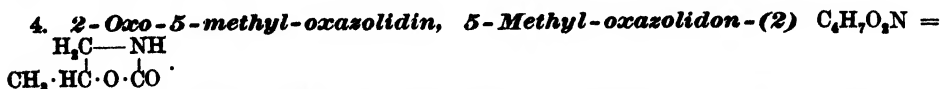
**4-Methyl-morpholon-(2)**  $C_5H_8O_2N = O < \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} > N \cdot CH_3$ . B. Bei der Destillation von Methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-glycin (KNORR, A. 307, 203). — Schwach pyridinähnlich riechendes Öl.  $Kp_{755}$ : 233°. Stark basisch. — Wird durch Wasser, rasch durch Salzsäure oder Alkalilauge in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. —  $C_5H_8O_2N + HCl$ . Äußerst hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zerlegt. — Pikrat. Bläugelbe Krystalle. F: 190° bis 192°.

**Hydroxymethylat, 4.4-Dimethyl-2-oxo-morpholiniumhydroxyd**  $C_6H_{12}O_2N = O < \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} > N(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid in Äther (KNORR, A. 307, 206). — Jodid  $C_6H_{12}O_2N \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 228°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloraurat  $C_6H_{12}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Salzsäure). F: 205—207°.

**3. 2-Oxo-4-methyl-oxazolidin, 4-Methyl-oxazolidon-(2)**  $C_4H_7O_2N = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC - NH \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ .

**4-Methyl-thiothiazolidon-(2)** bzw. **2-Mercapto-4-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_4H_7NS_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC - NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CS \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC - N \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \equiv SH \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. GABRIEL, OHLE, B. 50 [1917], 818. — B. Beim Behandeln von Propylenimin (Bd. XX, S. 3) mit Schwefelkohlenstoff

in gekühlter ätherischer Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (G., v. HIRSCH, B. 29, 2749). — Blätter (aus Wasser). F: 95–97° (G., v. H.), 98,5–99° (G., O., B. 50, 814).



5-Methyl-oxazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_4H_7ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$$
  
 von  $\beta$ -Brom-propylamin-hydrobromid und Kaliumcyanat (HIRSCH, B. 23, 966). Beim Erhitzen von N-Allyl-harnstoff mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 100° (GABRIEL, B. 22, 2990). —  $2C_4H_7ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (H.). — Pikrat  $C_4H_7ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 186° (H.).

5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil bzw. 2-Anilino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{10}H_{11}ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$
  
 B. Neben N-[ $\beta$ -Chlor-propyl]-N'-phenyl-harnstoff beim Erhitzen von N-Allyl-N'-phenyl-harnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (MENNE, B. 33, 662). — Krystalle (aus Essigester). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{10}H_{11}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Blättchen. F: 168°. —  $2C_{10}H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Rötlichgelb. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Pikrat  $C_{10}H_{11}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelb. F: 166–168°.

5-Methyl-oxazolidon-(2)-o-tolylimid bzw. 2-o-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
  
 B. Analog 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil aus N-Allyl-N'-o-tolyl-harnstoff (MENNE, B. 33, 662). — Prismen (aus Ligroin). F: 80°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{11}H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . F: 140–142°. — Pikrat  $C_{11}H_{14}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 168–170°.

5-Methyl-oxazolidon-(2)-m-tolylimid bzw. 2-m-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
  
 B. Analog 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil aus N-Allyl-N'-m-tolyl-harnstoff (MENNE, B. 33, 663). — F: 86–87°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{11}H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Tafeln. F: 115°. —  $2C_{11}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerot. F: 157° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{14}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Amorph.

5-Methyl-oxazolidon-(2)-p-tolylimid bzw. 2-p-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
  
 B. Analog 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil aus N-Allyl-N'-p-tolyl-harnstoff (MENNE, B. 33, 664). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{11}H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . F: 167–168°. —  $2C_{11}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 185°. — Pikrat  $C_{11}H_{14}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 184°.

5-Methyl-oxazolidon-(2)-[2,4-dimethyl-anil] bzw. 2-[asymm.-m-Xylidino]-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{12}H_{16}ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

B. Analog 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil aus N-Allyl-N'-[2,4-dimethyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 1120) (MENNE, B. 33, 664). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86–88°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{12}H_{16}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Zersetzt sich beim Erhitzen. —  $2C_{12}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Zersetzt sich oberhalb 160°. — Pikrat  $C_{12}H_{16}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . F: 172–174°.

5-Methyl-oxazolidon-(2)-[2-methoxy-anil] bzw. 2-o-Anisidino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin  $C_{11}H_{14}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$$

B. Analog 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil aus N-Allyl-N'-[2-methoxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 376) (MENNE, B. 33, 665). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 87–88°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$ . F: 129°. —  $2C_{11}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F: 160–161°.

**5-Methyl-oxazolidon-(2)-[2-äthoxy-anil]** bzw. **2-o-Phenetidino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$$
 bzw.

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$$
 B. Analog 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil aus N-Allyl-N'-[2-äthoxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 377) (MENNE, B. 33, 665). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112–113°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$ . F: 150°. —  $2C_{11}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F: 180° (Zers.). — Pikrat  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . F: 166–168°.

**5-Chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_4H_6O_2NCl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. JOHNSON, GUEST, *Am.* 44 [1910], 453, 456. — B. Aus Epichlorhydrin beim Kochen mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung (THOMSEN, B. 11, 2136; PATERNO, CINGOLANI, R. A. L. [5] 17 I, 237; G. 38 I, 243) oder bei Einw. von freier Cyansäure unter Kühlung (P., C.). — Prismen (aus Wasser oder Acetanhydrid). F: 106° (Th.), 105° (P., C.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (Th.), schwer in Chloroform (P., C.). Leicht löslich in konz. Natronlauge, löslich in konz. Schwefelsäure (P., C.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 3-Nitroso-5-chlormethyl-oxazolidon-(2), beim Auflösen in rauchender Salpetersäure 3-Nitro-5-chlormethyl-oxazolidon-(2) (P., C.). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 250° unverändert (Th.). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr Kohlendioxyd und Ammoniak ab (Th.). Verhalten beim Erhitzen mit verd. Kalilauge: Th.; P., C.; vgl. J., G., *Am.* 44, 457. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° 3-Acetyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2) (Th.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht N,N'-Diphenyl-harnstoff (Th.).

**3-Phenyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_{10}H_{10}O_2NCl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von Carbanilsäure-[ $\beta,\beta'$ -dichlor-isopropylester] (Bd. XII, S. 321) mit Kalilauge (1:2) (OTTO, J. pr. [2] 44, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Unlöslich in Äther.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_{14}H_{14}O_2NCl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthyl-carbamidsäure-[ $\beta,\beta'$ -dichlor-isopropylester] (Bd. XII, S. 1236) mit Kalilauge (1:2) (OTTO, J. pr. [2] 44, 21). — Blätter (aus Alkohol). F: 118°. Unlöslich in Äther.

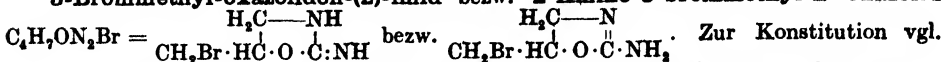
**3- $\beta$ -Naphthyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_{14}H_{14}O_2NCl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Naphthyl-carbamidsäure-[ $\beta,\beta'$ -dichlor-isopropylester] (Bd. XII, S. 1292) mit Kalilauge (1:2) (OTTO, J. pr. [2] 44, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Äther.

**3-Acetyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_6H_8O_3NCl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2) mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° (THOMSEN, B. 11, 2137). — Krystalle (aus Wasser). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

**3-Nitroso-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_4H_6O_2N_2Cl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot NO \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2) mit Kaliumnitrit und verd. Salzsäure (PATERNO, CINGOLANI, R. A. L. [5] 17 I, 240; G. 38 I, 246). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl.

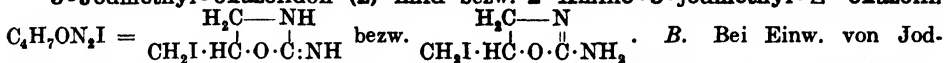
**3-Nitro-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_4H_5O_4N_2Cl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot NO_2 \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Auflösen von 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2) in rauchender Salpetersäure (PATERNO, CINGOLANI, R. A. L. [5] 17 I, 239; G. 38 I, 245). — Nadeln (aus Wasser). F: 70°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zink in Alkohol + Essigsäure die entsprechende Aminoverbindung.

**3-Benzalmino-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)**  $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Bei der Reduktion der vorangehenden Verbindung mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure und Behandeln der entstandenen Aminoverbindung in Äther. Lösung mit Benzaldehyd (PATERNO, CINGOLANI, R. A. L. [5] 17 I, 239; G. 38 I, 245). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 191°.

5-Brommethyl-oxazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -oxazolin

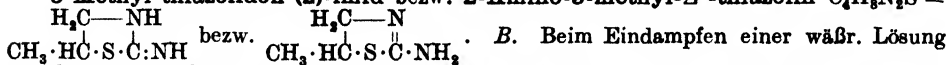
SCHMIDT, *Ar.* **236**, 443. — B. Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propylamin mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 469) oder beim Erwärmen einer wäbr. Lösung von N-[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propyl]-harnstoff (ANDREASCH, *M.* **5**, 40; R., *Ar.* **236**, 457). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol, Chloroform oder Benzol). F: 120° (A., *M.* **5**, 46), 118° (R., *Ar.* **236**, 458). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser mit stark alkalischer Reaktion, unlöslich in Äther (A., *M.* **5**, 45). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam N-Allyl-harnstoff (R., *Ar.* **236**, 467). — Gibt mit Silbernitrat sowie mit Quecksilberchlorid einen farblosen Niederschlag (A.). —  $C_4H_7ON_2Br + HCl$ . Nadeln. F: 143° (A.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_4H_7ON_2Br + HBr$ . Nadeln oder Säulen. F: 158° (A.; R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, unlöslich in Äther und Chloroform (A.). —  $C_4H_7ON_2Br + HCl + AuCl_3$ . Orangerote Krystalle. F: 120,5° (R., *Ar.* **236**, 458). —  $2C_4H_7ON_2Br + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefelbe Blätter. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (A.). — Pikrat  $C_4H_7ON_2Br + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 175° (R.).

N-Methylverbindung  $C_5H_9ON_2Br = C_4H_7ON_2Br(CH_3)$ . B. Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 465). —  $C_5H_9ON_2Br + HI$ . Krystalle (aus Methanol). —  $2C_5H_9ON_2Br + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle.

5-Jodmethyl-oxazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-5-jodmethyl- $\Delta^2$ -oxazolin

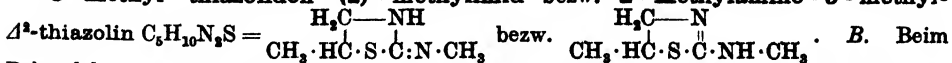
Kaliumjodid auf N-Allyl-harnstoff in wäbrig-alkoholischer Lösung entsteht das Hydrojodid (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 459). — Tafeln. F: 104–106° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser mit stark alkal. Reaktion, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure N-Allyl-harnstoff zurück. Liefert beim Kochen mit Silbernitrat-Lösung 2-Amino-5-oxymethyl- $\Delta^2$ -oxazolin (Syst. No. 4300). —  $C_4H_7ON_2I + HCl$ . Nadeln. F: 111°. Äußerst leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_7ON_2I + HI$ . Blaßgelbe Krystalle. F: 105–108° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Äther. —  $C_4H_7ON_2I + HCl + AuCl_3$ . Gelbrote Krystalle. F: 140°. —  $2C_4H_7ON_2I + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. — Pikrat  $C_4H_7ON_2I + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 159°.

N-Methylverbindung  $C_5H_9ON_2I = C_4H_7ON_2I(CH_3)$ . B. Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung unter Druck (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 465). —  $C_5H_9ON_2I + HI$ . Blaßgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 119°. —  $2C_5H_9ON_2I + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle.

5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_4H_8N_2S =$ 

von  $\beta$ -Brom-propylamin-hydrobromid und Kaliumrhodanid (HIRSCH, *B.* **23**, 965). Beim Erhitzen von N-Allyl-thioharnstoff mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder besser mit Salzsäure (D: 1,17) unter Druck auf 100° (GABRIEL, *B.* **22**, 2985). — Basisch riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation völlig (G.). Verhält sich bei der Titration in wäbr. Lösung wie eine einsäurige Base (G.). — Das Hydrobromid gibt bei der Oxydation mit Bromwasser  $\beta$ -Methyl-taurocarbaminsäure (Bd. IV, S. 532) (G.). 5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid gibt in Benzol-Lösung beim Einleiten von nitrosen Gasen 5-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -thiazolin und ein Nitroderivat  $C_8H_8O_2N_2S$  [blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 166° (Zers.); wird am Licht dunkler] (G., LEUPOLD, *B.* **31**, 2835). Beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol entsteht das Hydrojodid des 3,5-Dimethyl-thiazolidon-(2)-imids (S. 149) (G.). — Pharmakologische Wirkung: DÖLKEN, *Ar.* **235**, 437. — Chloraurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (G.). — Pikrat  $C_4H_8N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 199–200° (H.). —  $2C_4H_8N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 210° und 212° (H.).

## 5-Methyl-thiazolidon-(2)-methylimid bzw. 2-Methylamino-5-methyl-



Behandeln von  $\beta$ -Brom-propylamin in Benzol-Lösung mit Methylsenföl (HIRSCH, *B.* **23**, 971). Beim Erhitzen von N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (AVENARIUS, *B.* **24**, 263). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57° (A.). Kp: 228° (A.). Sehr leicht

löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion (H.). —  $2C_6H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F:  $143^\circ$  (H.). — Pikrat  $C_6H_{10}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F:  $145^\circ$  (H.),  $147^\circ$  (A.). — Verbindung mit Methylsenföl  $C_6H_{10}N_2S + C_2H_5NS$ . Säulen (aus Methanol). F:  $64^\circ$  (H.).

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-äthylimid** bzw. **2-Äthylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  
 $C_6H_{11}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  (AVENARIUS, B. 24, 263; vgl. HINTERBERGER, A. 83, 346). — Nadeln (aus Ligroin). F:  $63^\circ$ ; Kp: gegen  $230^\circ$  (A.). Verhält sich bei der Titration wie eine einsäurige Base (A.). — Gibt mit Äthyljodid bei  $100^\circ$  2-Diäthylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (A.). —  $2C_6H_{11}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.). — Pikrat  $C_6H_{11}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Goldgelbe Nadelchen. F:  $143^\circ$  (A.).

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-propylimid** bzw. **2-Propylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  
 $C_6H_{11}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Propyl-N'-allyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  (AVENARIUS, B. 24, 264). — Gelbes Öl. Kp: ca.  $237^\circ$ . — Pikrat. F:  $123^\circ$ .

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-isoamylimid** bzw. **2-Isoamylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  
 $C_6H_{13}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_{11} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_{11} \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Isoamyl-N'-allyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure (AVENARIUS, B. 24, 264). Widerlich riechende Krystalle. F:  $32^\circ$ . Kp:  $267^\circ$ .

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-allylimid** bzw. **2-Allylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  
 $C_7H_{12}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N,N'-Diallyl-thioharnstoff mit konz. Salzsäure unter Druck auf  $100^\circ$  (HIRSCH, B. 23, 972). Beim Behandeln von  $\beta$ -Brom-propylamin in Benzol-Lösung mit Allylsenföl (H., B. 23, 971). — Prismen (aus Ligroin). F:  $56^\circ$ . — Pikrat  $C_7H_{12}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Säulen (aus Wasser). F:  $130^\circ$ . — Verbindung mit Allylsenföl  $C_7H_{12}N_2S + C_2H_5NS$ . Prismen (aus Methanol). F:  $52^\circ$ .

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-anil** bzw. **2-Anilino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{10}H_{12}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  (PRAGER, B. 22, 2992) oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid ohne Lösungsmittel (DAINS, Am. Soc. 22, 193) oder in Benzol (DIXON, TAYLOR, Soc. 93, 24). — Krystalle (aus Methanol), Nadeln (aus Alkohol). F:  $117^\circ$  bis  $118^\circ$  (korr.) (DI., T.),  $117^\circ$  (P.; YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 69). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther; leicht löslich in Säuren (P.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine Verbindung  $C_{10}H_{12}O_3N_2S$  (s. u.) (P.). Liefert bei Einw. von Methyljodid 2-Methylanilino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (Syst. No. 4337) (P.; Y., C.). Beim Schütteln mit Acetanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat  $C_{11}H_{14}ON_2S$  [Krystalle; F:  $47^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther] (Y., C.). —  $AgC_{10}H_{11}N_2S$ . Farbloser Niederschlag. Beginnt bei  $130^\circ$  unter Schwärzung zu schmelzen; explodiert beim Erhitzen über freier Flamme (Y., C.). —  $2C_{10}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Mikroskopische gelbe Krystalle (P.). — Pikrat  $C_{10}H_{12}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $154^\circ$  (P.; Y., C.),  $154-155^\circ$  (DI., T.).

Verbindung  $C_{10}H_{12}O_3N_2S$ , Anhydrid der  $\beta$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-taurocarbonsäure  
 $\begin{array}{c} H_2C-NH \cdot CO \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot SO_2 \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$  (?). B. Beim Behandeln von 5-Methyl-thiazolidon-(2)-anil mit Kaliumchlorat und Salzsäure (PRAGER, B. 22, 2994). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $192^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser mit schwach saurer Reaktion, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $230^\circ$   $\beta$ -Methyl-taurin (Bd. IV, S. 531):

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-o-tolyimid** bzw. **2-o-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  
 $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Allyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  (PRAGER, B. 22, 2999). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F:  $126^\circ$  (P.; YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 74). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den gewöhnlichen



organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Mineralsäuren (P.). — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid 2-[Methyl-o-toluidino]-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin (Syst. No. 4337) (P.; Y., C.). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid eine Monoacetylverbindung  $C_{13}H_{16}ON_2S$  (Prismen aus Petroläther; F: 58°; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther) (Y., C.). —  $AgC_{11}H_{13}N_2S$ . Farbloser Niederschlag (Y., C.). — Chloroplatinat. Orangerote, mikroskopische Stäbchen. F: 177—178° (P.). — Pikrat. Krystalle. F: 175—176° (P.).

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-p-tolylimid bzw. 2-p-Toluidino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von N-Allyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 72). — Tafeln (aus Äther), Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Salzsäure. — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid 2-[Methyl-p-toluidino]-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin. Bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht eine Monoacetylverbindung  $C_{13}H_{16}ON_2S$  (Prismen aus Petroläther; F: 61°). —  $2C_{11}H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. F: 204° (Zers.).

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-benzylimid bzw. 2-Benzylamino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von N-Allyl-N'-benzyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (DIXON, Soc. 59, 561). — Unangenehm riechende Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Petroläther). F: 65—66°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther. Leicht löslich in Mineralsäuren.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)- $\alpha$ -naphthylimid bzw. 2- $\alpha$ -Naphthylamino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von N-Allyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-thioharnstoff mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (PRAGER, B. 23, 3001). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Chloroplatinat. Orangefarbene Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 205—206° (Zers.). — Pikrat. Stäbchen. F: 192°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-phenylhydrazon bzw. 2-Phenylhydrazino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{10}H_{13}N_3S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von 4-Allyl-1-phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 295) mit rauchender Salzsäure auf 100° (AVENARIUS, B. 24, 269). — Blaßgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 93°. — Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser  $\beta$ -Methyl-aurin (Bd. IV, S. 531). —  $C_{10}H_{13}N_3S + HCl$ . Rosa Krystalle. F: 202°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_{10}H_{13}N_3S + C_6H_5O_7N_3$ . F: 167°. Schwer löslich.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-o-tolylhydrazon bzw. 2-o-Tolylhydrazino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{11}H_{13}N_3S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von 4-Allyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 501) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (AVENARIUS, B. 24, 270). — Hydrochlorid. Rosa. — Pikrat  $C_{11}H_{13}N_3S + C_6H_5O_7N_3$ . Sintert gegen 160°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-p-tolylhydrazon bzw. 2-p-Tolylhydrazino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{11}H_{15}N_3S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von 4-Allyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 520) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (AVENARIUS, B. 24, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)- $\beta$ -naphthylhydrazon bzw. 2- $\beta$ -Naphthylhydrazino-5-methyl- $\Delta^1$ -thiazolin**

$C_{14}H_{15}N_3S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von 4-Allyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 573) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (AVENARIUS, B. 24, 270). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 160°.

**Asin des 5-Methyl-thiazolidons-(2), Bis-[5-methyl-thiazolidylyden-(2)]-hydrazin** bzw. **N,N'-Bis-[5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolinylyl-(2)]-hydrazin**  $C_8H_{14}N_4S_2 = H_2C-NH \quad HN-CH_3$  bzw.  $H_2C-N \quad N-CH_3$  bezw. weitere desmotrope Form.  $B.$  Beim Kochen von Hydrazin-N,N'-bis-[thiocarbonsäure-allylamid] mit Salzsäure (D: 1,19), neben anderen Produkten (FREUND, HEILBRUN, *B.* 29, 862). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. —  $C_8H_{14}N_4S_2 + HCl$ . Nadeln. F: 216—217°. Leicht löslich in Wasser. Schwer löslich in konz. Salzsäure. —  $C_8H_{14}N_4S_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Zersetzt sich gegen 240°.

**Dimethylderivat**  $C_{10}H_{16}N_4S_2 = C_6H_{12}N_4S_2(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (FREUND, HEILBRUN, *B.* 29, 863). — Öl.

**Diacetylderivat**  $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2 = C_6H_{12}N_4S_2(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen des Azins (s. o.) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FREUND, HEILBRUN, *B.* 29, 862). — Krystalle (aus Eisessig). F: 242°.

**Dinitrosoderivat**  $C_8H_{12}O_2N_4S_2 = C_6H_{12}N_4S_2(NO)_2$ . *B.* Beim Behandeln des Azins (s. o.) mit salpetriger Säure (FREUND, HEILBRUN, *B.* 29, 863). — Gelb. Zersetzt sich zwischen 110° und 170°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**3.5-Dimethyl-thiazolidon-(2)-imid**  $C_8H_{10}N_2S = H_2C-N \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C : NH$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Behandeln von 5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid mit Methyljodid in Methanol (GABRIEL, *B.* 22, 2988). — Öl. Leicht löslich in Benzol; ist mit Wasser mischbar. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Das Hydrobromid gibt bei der Oxydation mit Bromwasser N.β-Dimethyl-aurin (Bd. IV, S. 531) und Dimethyl-taurocarbaminsäure (Bd. IV, S. 532). —  $C_8H_{10}N_2S + HI$ . Prismen. F: 171—172°.

**3-Allyl-5-methyl-thiazolidon-(2)-imid**  $C_7H_{12}N_2S = H_2C-N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C : NH$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Behandeln von 5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid mit Allyljodid (HIRSCH, *B.* 23, 973). — Nicht rein dargestellt. — Pikrat  $C_7H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3$ . Prismen (aus Wasser). F: 126°.

**3-Benzyl-5-methyl-thiazolidon-(2)-imid**  $C_{11}H_{14}N_2S = H_2C-N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C : NH$ . *B.* Das Rhodanid entsteht beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von bromwasserstoffsaurem [β-Brom-propyl]-benzylamin und Kaliumrhodanid (UEDINCK, *B.* 32, 973). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine Verbindung  $C_{11}H_{13}O_2N_2S$  (s. u.). —  $C_{11}H_{14}N_2S + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 215—216°. —  $C_{11}H_{14}N_2S + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Nadeln. F: 146—148° (Zers.). Schwer löslich. —  $2C_{11}H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelorange rote Prismen. F: 216—218° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_{11}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$ . Dunkelgelbe Nadeln. F: 117—119°. — Rhodanid  $C_{11}H_{14}N_2S + CHNS$ . Nadeln (aus Wasser). F: 126—127°.

**Verbindung**  $C_{11}H_{13}O_2N_2S$  (Anhydrid der α-Chlor-β-methyl-taurocarbaminsäure). *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (UEDINCK, *B.* 32, 974). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° bis 126°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—230° β-Methyl-aurin.

**5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_4H_7N_2BrS = H_2C-NH$  bzw.  $H_2C-N$  bezw.  $CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C : NH$  bzw.  $CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C : NH_2$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf β,γ-Dibrom-propylsenföhl (DIXON, *Soc.* 69, 22) sowie beim Behandeln von N-Allyl-thioharnstoff mit Brom in Alkohol (MALY, *Z.* 1867, 42; FALKE, Diss. [Marburg 1893], S. 30; GADAMER, *Ar.* 234, 2) oder in Alkohol + Chloroform (D., *Soc.* 69, 19); man zerlegt es mit Ammoniak oder konz. Kalilauge (D.) oder mit Silberoxyd (M.; F.). — Fast farbloses Öl von bitterem Geschmack (M.) und schwach basischem Geruch (D., *Soc.* 69, 20). Mischbar mit Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (D.) mit stark alkalischer Reaktion (M.). Leicht löslich in Salzsäure (D.). — Geht an der Luft allmählich in eine feste, alkoholunlösliche Substanz über (D.). Das Hydrobromid gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure α-Chlor-β-brommethyl-taurocarbaminsäure (S. 150) (G., *Ar.* 234, 43). Oxydation mit Bromwasser: G., *Ar.* 234, 40. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung N-Allyl-thioharnstoff (G., *Ar.* 234, 35). Bleibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure unverändert (FALKE, Diss., S. 53). Bei Einw. von Methyl-

jodid in methylalkoholischer Kalilauge erhält man das Hydrojodid des 3-Methyl-5-brom-methyl-thiazolidon-(2)-imids (G., *Ar.* 234, 46).

$C_4H_7N_2BrS + HCl$ . Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 129—130° (MALY, *Z.* 1867, 43; DIXON, *Soc.* 69, 20). Äußerst leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (M.). —  $C_4H_7N_2BrS + HBr$ . Säulen (aus Wasser oder Alkohol). F: 139° (GADAMER, *Ar.* 234, 2), 139—140° (korr.) (D.). —  $C_4H_7N_2BrS + HCl + AuCl_3$ . Rotgelb (G., *Ar.* 234, 4). —  $C_4H_7N_2BrS + HBr + AuCl_3$ . Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol) (G.). —  $C_4H_7N_2BrS + HCl + AuBr_3$ . Stahlgänzende, dunkelrote Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (G.; vgl. M.). —  $C_4H_7N_2BrS + HBr + AuBr_3$ . Dunkelroter Niederschlag (G.). —  $2C_4H_7N_2BrS + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blätter oder Schuppen. F: 135° (FALKE, *Diss.*, S. 38). Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (M.; FALKE). —  $2C_4H_7N_2BrS + 2HBr + PtCl_4$ . Orangeglänzende Schuppen (M.; vgl. FALKE, *Diss.*, S. 34). F: 200° (Zers.) (FALKE). — Pikrat  $C_4H_7N_2BrS + C_6H_3O_6N_3$ . Blaßgelbe Prismen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln. F: 184—185° (G.), 187—188° (korr.) (D.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol (D.).

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brommethyl-tauocarbaminsäure  $C_4H_7O_4N_2ClBrS$ . B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Kaliumchlorat und Salzsäure (GADAMER, *Ar.* 234, 43). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 210° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure  $\beta$ -Methyl-tauocarbaminsäure (Bd. IV, S. 532).

5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-methylimid bzw. 2-Methylamino-5-brom-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_5H_9N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:N-CH_3 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:NH-CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 234, 47. — B. Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylsenföf mit Methylamin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 69, 854) sowie bei Einw. von Brom auf N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff in Alkohol (G., *Ar.* 233, 670). — Salze: G., *Ar.* 233, 670. —  $C_5H_9N_2BrS + HCl$ . B. Beim Behandeln des Hydrobromids in wäBr. Lösung mit Silberchlorid. Krystalle (aus Wasser). F: 120—123°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_5H_9N_2BrS + HBr$ . Krystalle. F: 145—146°. —  $C_5H_9N_2BrS + HCl + AuCl_3$ . Krystalle. F: 80°. Schwer löslich. —  $2C_5H_9N_2BrS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser.

5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-[d-sek.-butyl-imid] bzw. 2-[d-sek.-Butyl-amino]-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_9H_{15}N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:N-CH(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:NH-CH(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Behandeln von N-[d-sek.-Butyl]-N'-allyl-thioharnstoff mit Brom in Äther erhält man das Hydrobromid; man zerlegt es mit Natronlauge (URBAN, *Ar.* 242, 64). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92—93°.  $[\alpha]_D^{20} + 22,1^\circ$  (in  $\frac{1}{8}$ n. alkoh. Lösung),  $+ 21,0^\circ$  (in  $\frac{1}{8}$ n.-Chloroform-Lösung) (U., *Ar.* 242, 75). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-anil bzw. 2-Anilino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_{10}H_{11}N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:N-C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:NH-C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Kochen von  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylsenföf mit Anilin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 61, 549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure.

5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-o-tolylimid bzw. 2-o-Toluidino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_{11}H_{13}N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:N-C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:NH-C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylsenföf und o-Toluidin auf dem Wasserbad (DIXON, *Soc.* 69, 28). — Tafeln (aus Alkohol). F: 134,5—135,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem, sehr schwer in kaltem Alkohol.

5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-p-tolylimid bzw. 2-p-Toluidino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin  $C_{11}H_{13}N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \quad | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:N-C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br-CH-C-S-C:NH-C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (DIXON, *Soc.* 69, 27). — Prismen (aus Alkohol). F: 124—125° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

**5-Brommethyl-thiazolidon-(2)- $\alpha$ -naphthylimid** bzw. **2- $\alpha$ -Naphthylamino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{14}H_{13}N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C:N \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C:NH \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . *B.* Analog dem entsprechenden o-Tolylimid (S. 150) (DIXON, *Soc.* 69, 29). — Pikrat  $C_{14}H_{13}N_2BrS + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbes Pulver.

**5-Brommethyl-thiazolidon-(2)- $\beta$ -naphthylimid** bzw. **2- $\beta$ -Naphthylamino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{14}H_{13}N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C:N \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C:NH \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . *B.* Analog dem entsprechenden o-Tolylimid (S. 150) (DIXON, *Soc.* 69, 28). — Prismen (aus Alkohol). F: 190—191° (korr.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

**3-Methyl-5-brommethyl-thiazolidon-(2)-imid**  $C_8H_9N_2BrS = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2Br \cdot HC \cdot S \cdot C:NH \end{array}$ .  
*B.* Das Hydrojodid erhält man bei mehrtägiger Einw. von Methyljodid auf 5-Brommethyl-thiazolidon-(2)-imid in methylalkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (GADAMER, *Ar.* 234, 45). —  $C_8H_9N_2BrS + HI$ . Krystalle. F: 183—184°. —  $C_8H_9N_2BrS + HCl + AuCl_3$ . Blättchen. F: 132—133°. —  $2C_8H_9N_2BrS + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln.

**5-Chlor-5-brommethyl-thiazolidon-(2)-anil** bzw. **5-Chlor-2-anilino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{10}H_{10}N_2ClBrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2Br \cdot ClC \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot ClC \cdot S \cdot C:NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlor- $\beta$ - $\gamma$ -dibrom-propylsenföhl und Anilin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 79, 560). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112—113° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in verd. Kalilauge, fast unlöslich in konz. Salzsäure.

**5-Chlor-5-brommethyl-thiazolidon-(2)-benzylimid** bzw. **5-Chlor-2-benzylamino-5-brommethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{11}H_{13}N_2ClBrS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2Br \cdot ClC \cdot S \cdot C:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br \cdot ClC \cdot S \cdot C:NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DIXON, *Soc.* 79, 562). — Prismen (aus Petroläther). F: 107—108° (korr.); bei höherer Temperatur tritt Purpurfärbung und heftige Zersetzung ein. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther und heißem Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure.

**5-Jodmethyl-thiazolidon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-5-jodmethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_4H_7N_2IS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2I \cdot HC \cdot S \cdot C:NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2I \cdot HC \cdot S \cdot C:NH_2 \end{array}$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Jod auf N-Allyl-thioharnstoff in Alkohol (MALY, *Z.* 1869, 258; GADAMER, *Ar.* 234, 9; DIXON, *Soc.* 69, 25); man zerlegt es mit Silberoxyd (G.) oder konz. Kalilauge (D.). — Zähes, bitter schmeckendes Öl, das sich an der Luft anscheinend schnell polymerisiert (G.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, unlöslich in Äther; leicht löslich in Salzsäure, schwer in Alkaliläugen (D.). —  $C_4H_7N_2IS + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133° (G.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.; G.). —  $C_4H_7N_2IS + HI$ . Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 130,5° (Zers.) (G.), 132,5—133,5° (D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (D.). —  $C_4H_7N_2IS + HCl + AuCl_3$ . Krystalle. F: 113° (G.). —  $2C_4H_7N_2IS + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (G.). — Pikrat  $C_4H_7N_2IS + C_6H_5O_2N_2$ . Orangefelbe Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Wasser). F: 176—177° (D.), 178—179° (G.). Fast unlöslich in Wasser (D.). —  $C_4H_7N_2IS + HCN + AgCN(?)$ . Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ammoniak (M.). Bläht sich beim Erhitzen schlangenartig auf.

**5-Jodmethyl-thiazolidon-(2)-[d-sek.-butyl-imid]** bzw. **2-[d-sek.-Butyl-amino]-5-jodmethyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_8H_{15}N_2IS = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_2I \cdot HC \cdot S \cdot C:N \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_9 \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2I \cdot HC \cdot S \cdot C:NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_9 \end{array}$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Behandeln von N-[d-sek.-Butyl]-N'-allyl-thioharnstoff mit Jod in Äther; man zerlegt es mit verd. Natronlauge (URBAN, *Ar.* 242, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +19,9° (in  $\frac{1}{10}$ n-alkoh.).

Lösung), +18,1° (in  $\frac{1}{2}$ n-Chloroform-Lösung) (U., *Ar.* **242**, 75). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

**5-Methyl-thiothiazolidon-(2)** bzw. **2-Mercapto-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_4H_7NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3-CH-S-CS \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3-CH-S-C-SH \end{array}$ . B. Beim Schütteln einer Lösung von bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-propylamin mit Schwefelkohlenstoff und verd. Natronlauge (HIRSCH, *B.* **23**, 967; vgl. GABRIEL, OHLE, *B.* **50** [1917], 814). — Nadeln (aus Wasser). F: 88–90° (G., v. HIRSCH, *B.* **29**, 2750). Leicht löslich in Wasser und Alkalien, unlöslich in Säuren (H.).

**5-Methyl-selenazolidon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-5-methyl- $\Delta^2$ -selenazolin**  $C_4H_9N_2Se = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ CH_3-CH-Se-C:NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3-CH-Se-C-NH_2 \end{array}$ . B. Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-propylamin und Kaliumselenocyanat (Bd. III, S. 225) auf dem Wasserbad (BARINGER, *B.* **23**, 1005). —  $2C_4H_9N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ . Blaßgelbe Blätter. — Pikrat  $C_4H_9N_2Se + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle. F: 110° (Zers.).

#### 4. Oxo-Verbindungen $C_8H_9O_3N$ .

**1. 2-Oxo-6-methyl-tetrahydro-1,3-oxazin**  $C_8H_9O_3N = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-NH \\ | \\ CH_3-CH-O-CO \end{array}$ .

**2-Allylimino-6-methyl-tetrahydro-1,3-thiazin** bzw. **2-Allylamino-6-methyl- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-thiazin**  $C_8H_{11}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-NH \\ | \\ CH_3-CH-S-C:N-CH_2-CH:CH_2 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-CH_2-N \\ | \\ CH_3-CH-S-C:NH-CH_2-CH:CH_2 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus  $\gamma$ -Chlor-butylamin und Allylsenöl (LUCHMANN, *B.* **29**, 1430). — Öl. — Pikrat  $C_8H_{11}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 121–122°. Zersetzt sich gegen 220°.

**2-Phenylimino-6-methyl-tetrahydro-1,3-thiazin** bzw. **2-Anilino-6-methyl- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-thiazin**  $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-NH \\ | \\ CH_3-CH-S-C:N-C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-CH_2-N \\ | \\ CH_3-CH-S-C:NH-C_6H_5 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln einer Lösung von  $\gamma$ -Chlor-butylamin in Benzol mit Phenylsenöl (LUCHMANN, *B.* **29**, 1430). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren. — Pikrat  $C_{11}H_{14}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163–164°.

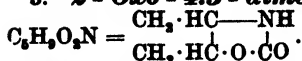
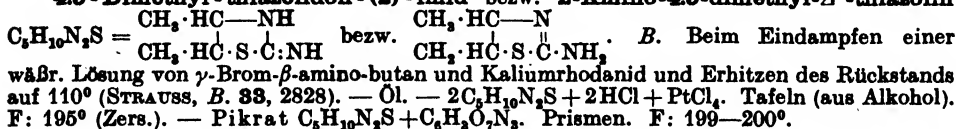
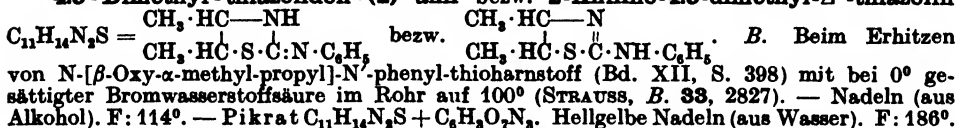
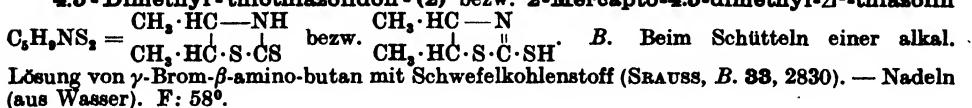
**2-Thion-6-methyl-tetrahydro-1,3-thiazin** bzw. **2-Mercapto-6-methyl- $\Delta^2$ -dihydro-1,3-thiazin**  $C_8H_9NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-NH \\ | \\ CH_3-CH-S-C:NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-CH_2-N \\ | \\ CH_3-CH-S-C:NH \end{array}$ . B. Beim Schütteln von salzsäurem  $\gamma$ -Chlor-butylamin mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge unter Kühlung (LUCHMANN, *B.* **29**, 1429). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser und Äther. Leicht löslich in Alkaliläugen, unlöslich in Säuren.

**2. 2-Oxo-5-äthyl-oxazolidin, o-Äthyl-oxazolidon-(2)**  $C_8H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_2H_5-CH-O-CO \end{array}$ .

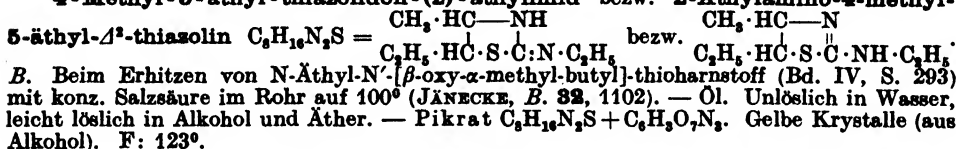
**5-Äthyl-thiothiazolidon-(2)-anil** bzw. **2-Anilino-5-äthyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_2H_5-CH-S-C:N-C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ C_2H_5-CH-S-C:NH-C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-[ $\beta$ -Oxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 398) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (KOLSHORN, *B.* **37**, 2481). — Blätter (aus Wasser). F: 89–90°; zersetzt sich bei ca. 100°. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 85–86°.

**5-Äthyl-thiothiazolidon-(2)** bzw. **2-Mercapto-5-äthyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_8H_9NS_2 = \begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_2H_5-CH-S-CS \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ C_2H_5-CH-S-C-SH \end{array}$ . B. Beim Schütteln von  $\beta$ -Brom-butylamin mit Schwefelkohlenstoff und verd. Kalilauge (BOOKMAN, *B.* **26**, 3116). — Krystalle. — Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser  $\beta$ -Äthyl-aurin (Bd. IV, S. 532).

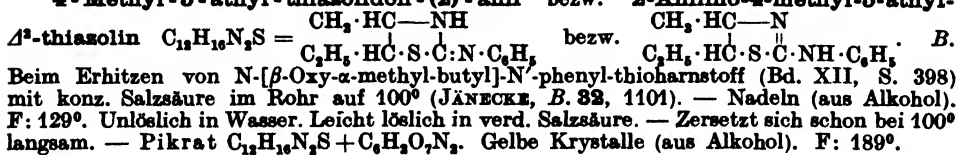
## 3. 2-Oxo-4.5-dimethyl-oxazolidin, 4.5-Dimethyl-oxazolidon-(2)

4.5-Dimethyl-thiasolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-4.5-dimethyl-Δ<sup>2</sup>-thiasolin4.5-Dimethyl-thiasolidon-(2)-anil bzw. 2-Anilino-4.5-dimethyl-Δ<sup>2</sup>-thiasolin4.5-Dimethyl-thiothiasolidon-(2) bzw. 2-Mercapto-4.5-dimethyl-Δ<sup>2</sup>-thiasolin5. 2-Oxo-4-methyl-5-äthyl-oxazolidin, 4-Methyl-5-äthyl-oxazolidon-(2)  $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC - O \cdot CO \end{array}$ 

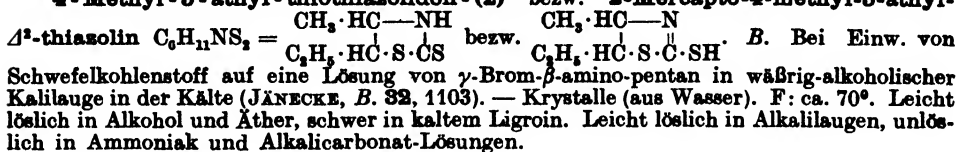
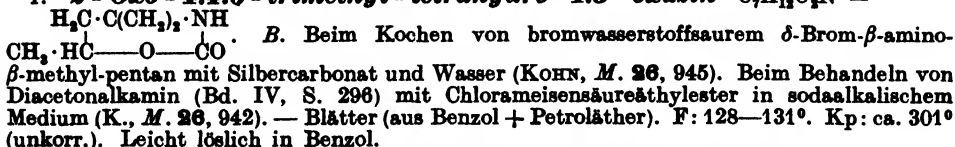
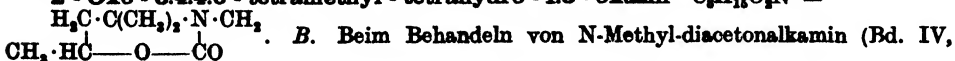
## 4-Methyl-5-äthyl-thiasolidon-(2)-äthylimid bzw. 2-Äthylamino-4-methyl-



## 4-Methyl-5-äthyl-thiasolidon-(2)-anil bzw. 2-Anilino-4-methyl-5-äthyl-



## 4-Methyl-5-äthyl-thiothiasolidon-(2) bzw. 2-Mercapto-4-methyl-5-äthyl-

6. Oxo-Verbindungen  $C_7H_{13}O_2N$ .1. 2-Oxo-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_7H_{13}O_2N =$ 2-Oxo-3.4.4.6-tetramethyl-tetrahydro-1.3-oxazin  $C_8H_{15}O_2N =$ 

S. 296) mit Chlorameisensäureäthylester in sodaalkalischem Medium (KOH, *M.* 26, 943). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 84—87°. Kp: 286° (unkorr.).

**2-Äthylimino-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-Äthylamino-4.4.6-trimethyl-1<sup>1</sup>-dihydro-1.3-thiazin**  $C_9H_{13}N_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \\ CH_3 \cdot HC \text{---} S \text{---} C : N \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \\ CH_3 \cdot HC \text{---} S \text{---} C : NH \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Äthyl-N'-[γ-oxy-α,α-dimethyl-butyl]-thioharnstoff (Bd. IV, S. 298) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (KAHAN, *B.* 30, 1325). —  $2C_9H_{13}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Braungelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 178° und zersetzt sich völlig bei 190—191°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_9H_{13}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156—157°.

**2-Phenylimino-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-Anilino-4.4.6-trimethyl-1<sup>1</sup>-dihydro-1.3-thiazin**  $C_{13}H_{15}N_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \\ CH_3 \cdot HC \text{---} S \text{---} C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \\ CH_3 \cdot HC \text{---} S \text{---} C : NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-[γ-Oxy-α,α-dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 398) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (KAHAN, *B.* 30, 1324). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. —  $2C_{13}H_{15}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Rotgelb. Zersetzt sich bei 202°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**2-Thion-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-Mercapto-4.4.6-trimethyl-1<sup>1</sup>-dihydro-1.3-thiazin**  $C_7H_{13}NS_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \\ CH_3 \cdot HC \text{---} S \text{---} CS \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \\ CH_3 \cdot HC \text{---} S \text{---} C : SH \end{array}$ . B. Beim Schütteln einer wäbr. Lösung von δ-Brom-β-amino-β-methyl-pentan-hydrobromid mit Schwefelkohlenstoff und verd. Natronlauge unter Kühlung (KAHAN, *B.* 30, 1321). — Säulen (aus Methanol). F: 180°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser. Unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Alkaliläugen. — Beim Einleiten von Chlor in die heiße wäßrige Suspension entsteht 2-Amino-2-methyl-pentan-sulfonsäure-(4).

**2. 2-Oxo-4.6.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \\ (CH_3)_2C \text{---} O \text{---} CO \end{array}$

**2-Phenylimino-4.6.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-thiazin** bzw. **2-Anilino-4.6.6-trimethyl-1<sup>1</sup>-dihydro-1.3-thiazin**  $C_{13}H_{15}N_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \\ (CH_3)_2C \text{---} S \text{---} C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot N \\ (CH_3)_2C \text{---} S \text{---} C : NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-[γ-Oxy-α,γ-dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 398) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° (KOH, LINDAUER, *M.* 23, 762). — F: 131—132°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. —  $2C_{13}H_{15}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Blaußgelb. Schwer löslich in Wasser.

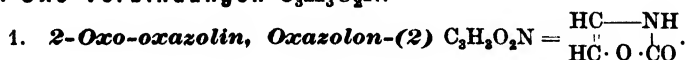
**3. 2-Methyl-2-acetonyl-oxazolidin**  $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} NH \\ H_2C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus β-Amino-äthylalkohol und Acetylaceton (KNORR, RÖSSLER, *B.* 36, 1282). — Nadeln (aus Äther). F: 73°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Äther und Ligroin. — Wird durch siedende verdünnte Säuren gespalten.

**7. 2-Oxo-6-methyl-4-isobutyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH[CH_3 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \\ CH_3 \cdot HC \text{---} O \text{---} CO \end{array}$

**2-Oxo-3.6-dimethyl-4-isobutyl-tetrahydro-1.3-oxazin**  $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH[CH_3 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot HC \text{---} O \text{---} CO \end{array}$ . B. Beim Behandeln von 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) mit Chlorameisensäureäthylester in sodaalkalischem Medium (KOH, GLACONI, *M.* 28, 470). — Gelbliches Öl.  $K_{p11}$ : 170,5°.

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-3} O_2 N$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_3 H_3 O_2 N$ .



Thiazolon-(2)-imid bzw. 2-Amino-thiazol  $C_3 H_4 N_2 S = \begin{array}{c} HC-NH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C:NH_2 \end{array}$ . B. Beim Kochen von Thioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther und Wasser (TRAUMANN, A. 249, 36). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 90° (T.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (T.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (T.), leicht in heißem Wasser (HANTZSCH, A. 250, 271 Anm.). — Gibt beim Diazotieren in schwefelsaurer oder alkoholisch-salzsaurer Lösung und nachfolgenden Kochen mit Alkohol Thiazol (POPP, A. 250, 274). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in wäbr. Lösung Glyoxim (H., WILD, A. 289, 294). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid eine Acetylverbindung (Nadeln aus Wasser; F: 203°) (T.). —  $C_3 H_4 N_2 S + HCl + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (T.). —  $2C_3 H_4 N_2 S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser (T.).

Thiazolon-(2)-methylimid bzw. 2-Methylamino-thiazol  $C_4 H_6 N_2 S = \begin{array}{c} HC-NH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:N \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C:NH \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von N-Methyl-thioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther und Wasser (NÄF, A. 265, 113). — Sehr hygroskopische Nadeln. —  $C_4 H_6 N_2 S + HCl$ . Hygroskopische Krystallmasse. F: 79–80°.

Thiazolon-(2)-anil bzw. 2-Anilino-thiazol  $C_9 H_7 N_2 S = \begin{array}{c} HC-NH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:N \cdot C_6 H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C:NH \cdot C_6 H_5 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther und Wasser (TRAUMANN, A. 249, 47; NÄF, A. 265, 126). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (N.), 126° (T.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T.).

N<sup>2</sup>.N<sup>2'</sup>-Benzal-bis-[2-imino-thiazolin] bzw. N.N'-Benzal-bis-[2-amino-thiazol]  $C_{13} H_{11} N_4 S_2 = \begin{array}{c} HC-NH \quad HN-CH \quad HC-N \quad N-CH \\ | \quad | \quad | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:N \cdot CH(C_6 H_5) \cdot N \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-NH \quad HN-CH \quad HC-N \quad N-CH \\ | \quad | \quad | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:NH \cdot CH(C_6 H_5) \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$ . B. Beim Schütteln von 2 Mol 2-Amino-thiazol (s. o.) mit 1 Mol Benzaldehyd (HANTZSCH, SCHWAB, B. 34, 834). — Schmilzt unter Zersetzung beim Eintauchen in ein auf 138° erhitztes Bad (H., SCH.). Bei 17–18° lösen 100 Tle. Äther 0,2 Tle., 100 Tle. Benzol 0,1 Tl. (H., SCH.). — Geht beim Erhitzen in ein öliges Gemisch von 2-Amino-thiazol und 2-Benzal-amino-thiazol über, das sich beim Aufbewahren wieder in N.N'-Benzal-bis-[2-amino-thiazol] zurückverwandelt (H., SCH.; H., WITZ, B. 34, 843).

N<sup>2</sup>.N<sup>2'</sup>-[ $\alpha$ -Thenyliden]-bis-[2-imino-thiazolin] bzw. N.N'-[ $\alpha$ -Thenyliden]-bis-[2-amino-thiazol]  $C_{11} H_{10} N_4 S_2 = \begin{array}{c} HC-NH \quad HN-CH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:N \cdot CH(C_6 H_5 S) \cdot N \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-NH \quad HN-CH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C:NH \cdot CH(C_6 H_5 S) \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von 2 Mol 2-Amino-thiazol mit 1 Mol  $\alpha$ -Thiophenylaldehyd (HANTZSCH, WITZ, B. 34, 846). — Gelbliches Pulver. F: 117° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in warmem Anilin und p-Toluidin unter Zersetzung. — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 2-Amino-thiazol und 2-[ $\alpha$ -Thenyliden-amino]-thiazol.

2-Nitrosimino-thiazolin bzw. Thiazol-diazohydroxyd-(2)  $C_3 H_3 ON_3 S = \begin{array}{c} HC-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C:N \cdot NO \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C:N \cdot N \cdot OH \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus salpetersaurem 2-Amino-thiazol und Natriumnitrit in gesättigter wäbriger Lösung (NÄF, A. 265, 110). — Orangerotes, amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Aufbewahren, besonders rasch in feuchtem Zustand (N.). Verpufft nach dem Eintauchen in ein auf 130° vorgeheiztes Bad bei 140° (N.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (N.). — Gibt bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure 2-Chlor-thiazol (SCHATZMANN, A. 261, 10).



**3-Methyl-thiazolon-(2)-imid**  $C_4H_5N_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot CH_3 \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : NH \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-thiazol mit Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf  $130^\circ$  (Närf, A. 265, 112). — Hellbraunes, äußerst hygroscopisches Öl. Reagiert stark alkalisch. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Wasser). F:  $97^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_5N_2S + HI$ . Blätter. F:  $175^\circ$ . Färbt sich allmählich braun.

**3-Methyl-thiazolon-(2)-methylimid**  $C_5H_7N_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot CH_3 \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Durch Erwärmen von N.N'-Dimethyl-thioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther und Wasser (Närf, A. 265, 114). Aus Thiazolon-(2)-methylimid oder aus 3-Methyl-thiazolon-(2)-imid durch Einw. von Methyljodid (N.). — Hygroscopisches Öl. —  $C_5H_7N_2S + HCl$ . Krystalle. F:  $222^\circ$ .

**3-Methyl-2-nitrosimino-thiazolin**  $C_4H_5ON_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot CH_3 \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot NO \end{array}$ . B. Aus salzsauerm 3-Methyl-thiazolon-(2)-imid und Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  (Närf, A. 265, 116). — Goldglänzende Blätter. F:  $161^\circ$  (Zers.). Löslich in Alkalien. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 3-Methyl-thiazolon-(2)-hydrazon; bei der Einw. von starken Reduktionsmitteln oder von Halogenwasserstoffsäuren entsteht 3-Methyl-thiazolon-(2)-imid.

**3-Methyl-thiazolon-(2)-hydrazon**  $C_4H_7N_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot CH_3 \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot NH_2 \end{array}$ . B. Durch Reduktion von 3-Methyl-2-nitrosimino-thiazolin mit Zinkstaub und Eisessig (Närf, A. 265, 118). — Gelbgrünes, unangenehm riechendes Öl. —  $C_4H_7N_2S + HCl$ . Hellgelbe Nadeln.

**3-Phenyl-thiazolon-(2)-anil**  $C_{15}H_{11}N_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot C_6H_5 \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther und Wasser (Närf, A. 265, 127). — Krystalle. F:  $105^\circ$ .

**3-Nitroso-thiazolon-(2)-methylimid**  $C_4H_5ON_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot NO \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus salzsauerm Thiazolon-(2)-methylimid und Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung in der Kälte (Närf, A. 265, 119). — Gelbliche Krystalle. Riecht ähnlich wie Acetamid. Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei ca.  $140^\circ$ ; verpufft bei raschem Erhitzen bei  $110-120^\circ$ . — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Verharzt bei längerem Kochen mit Wasser. Löst sich in Alkalien und Ammoniak unter Zersetzung. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure die Verbindung  $C_4H_5N_2S$  (s. u.).

Verbindung  $C_4H_5N_2S$   $\left( \begin{array}{c} HC-N-N \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH \end{array} \right)$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 3-Nitroso-thiazolon-(2)-methylimid mit verd. Salzsäure (Närf, A. 265, 123). Die freie Base wird durch konz. Kaliumcarbonat-Lösung abgeschieden. — Braun, amorph. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, unlöslich in Äther. — Reduziert Fehlingsche Lösung. Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure wieder 3-Nitroso-thiazolon-(2)-methylimid. —  $C_4H_5N_2S + HCl + 2H_2O$ . Nadeln. Wird bei  $130-140^\circ$  unter Braunfärbung wasserfrei, schmilzt bei  $210-220^\circ$ . —  $C_4H_5N_2S + HBr + 2H_2O$ . Prismen. Wird bei  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  unter Braunfärbung wasserfrei, verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

**3-Nitroso-thiazolon-(2)-anil**  $C_9H_7ON_2S = \begin{array}{c} HC-N \cdot NO \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus Thiazolon-(2)-anil, Natriumnitrit und Salzsäure (Närf, A. 265, 127). — Gelbliche, würzig riechende Krystalle. F:  $58^\circ$ . Unlöslich in Alkalilauge. Wird beim Aufbewahren braun.

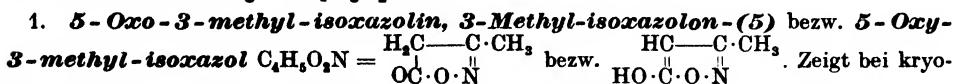
**Selenazolon-(2)-imid bzw. 2-Amino-selenazol**  $C_4H_4N_2Se = \begin{array}{c} HC-NH \\ \parallel \\ HC \cdot Se \cdot C : NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \\ HC \cdot Se \cdot C : NH_2 \end{array}$ . B. Aus Selenharnstoff und  $\alpha, \beta$ -Dichlor-diäthyläther bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (G. Hofmann, A. 250, 308). — Nadeln (aus Benzol). F:  $121^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Wasser. Reagiert alkalisch. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. —  $2C_4H_4N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerot, krystallinisch.

Monoacetylderivat  $C_6H_4ON_2Se = C_4H_4N_2Se(CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Erwärmen von 2-Amino-selenazol mit Acetanhydrid (H., A. 250, 309). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: ca.  $210^\circ$  (Zers.).



**5-Acetimino-thiazolin** bezw. **5-Acetamino-thiazol**  $C_5H_6ON_2S = \begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad | \\ HC-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : C \cdot S \cdot CH \end{array}$  bezw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2) auf 170–180° (HELLSING, B. 36, 3550). — Krystallisiert aus Wasser, Alkohol oder Benzol in lösungsmittelfreien Nadeln oder in leicht verwitternden, lösungsmittelhaltigen Tafeln. F: 162°. — Wird durch Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Salpetersäure zu Kohlendioxyd, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydiert.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N$ .



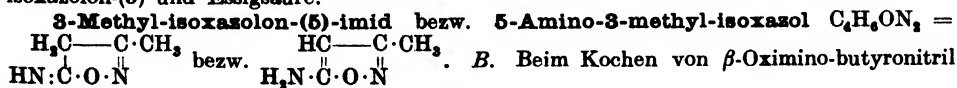
skopischen Bestimmungen in Phenol das einfache (HANTZSCH, B. 24, 498; UHLENHUTH, A. 296, 49), in Naphthalin das doppelte Molekulargewicht (U.). — B. Aus Tetrolsäure-äthylester (Bd. II, S. 480) und Hydroxylamin in schwach alkalischer, alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, R. A. L. [5] 18 II, 142; G. 40 I, 126). Durch Einw. von alkal. Hydroxylamin-Lösung auf Acetessigsäureäthylester bei 40–50° (H., B. 24, 497; vgl. U., A. 296, 46). Aus Acetessigsäure-äthylester-oxim durch Erhitzen mit konz. Ammoniak und Behandeln des entstandenen Ammoniumsalzes  $NH_4C_4H_5O_2N_2$  (s. u.) mit konz. Salzsäure (U., A. 296, 48). Beim Kochen von Acetessigsäure-anilid-oxim (Bd. XII, S. 519) mit Eisessig oder Natronlauge (KNORR, REUTER, B. 27, 1169). — Nadeln. F: 169–170° (Zers.) (H.), 169–170° (U.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig sowie in heißem Chloroform und Wasser, schwer in kaltem Wasser, in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff (U.). Die wäbr. Lösung reagiert sauer (H.; U.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° oder beim Kochen mit konz. Schwefelsäure nicht verändert (H.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid eine Verbindung  $C_{10}H_{10}O_4N_2$  (s. u.) (H.). Gibt mit Eisenchlorid eine schwarze Färbung (U.).

Die nachfolgenden Salze leiten sich von einer nicht näher beschriebenen Verbindung  $C_4H_5O_2N_2$  ab; sie liefern bei der Einw. von Säuren 3-Methyl-isoxazolon-(5) (UHLENHUTH, A. 296, 48, 50). —  $NH_4C_4H_5O_2N_2$  (U.). Nadeln. F: 206–207° (Zers.) (HANTZSCH, B. 24, 499). —  $KC_4H_5O_2N_2$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (U.). —  $AgC_4H_5O_2N_2$ . Gelatinös (H.; U.). Unlöslich in Alkohol und Wasser, leicht löslich in Ammoniak (U.). Zersetzt sich im Licht (U.). Gibt beim Behandeln mit Methyljodid die Verbindung  $C_4H_{10}O_2N_2$  (s. u.) (U.). —  $Ba(C_4H_5O_2N_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (aus verd. Alkohol) (U.). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen explosionsartig (H.). Sehr leicht löslich (H.). — Salz des Methylamins  $CH_3N + C_4H_5O_2N_2$ . Prismen. F: 177–178° (Zers.) (U., A. 296, 53). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz des Dimethylamins  $C_2H_7N + C_4H_5O_2N_2$ . Nadeln. F: 109–111° (U., A. 296, 53). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz des Äthylamins  $C_2H_7N + C_4H_5O_2N_2$ . Krystalle. F: 135–136° (U., A. 296, 53). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz des Diäthylamins  $C_4H_{11}N + C_4H_5O_2N_2$ . F: 112–114° (U., A. 296, 54). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz des Anilins  $C_6H_7N + C_4H_5O_2N_2$ . Tafeln. F: 150–151° (U., A. 296, 54). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Salz eines Naphthylamins  $C_{10}H_7N + C_4H_5O_2N_2$ . Blättchen. F: 116° (U., A. 296, 54). — Salz des Phenylhydrazins  $C_6H_5N_2 + C_4H_5O_2N_2$ . Blättchen. F: 102° bis 103° (Zers.) (U., A. 296, 54). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Verbindung  $C_6H_{10}O_2N_2$ . B. Aus dem Silbersalz  $AgC_4H_5O_2N_2$  (s. o.) beim Behandeln mit Methyljodid (UHLENHUTH, A. 296, 55). — Prismen (aus Petroläther). F: 74–75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ . B. Aus dem Silbersalz  $AgC_4H_5O_2N_2$  (s. o.) beim Behandeln mit Äthyljodid (U., A. 296, 55). — Prismen (aus Petroläther). F: 90–91°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ . B. Beim Kochen von 3-Methyl-isoxazolon-(5) mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid (HANTZSCH, B. 24, 499). — Blättchen. F: 135–136°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Kochen mit Wasser 3-Methyl-isoxazolon-(5) und Essigsäure.



(Bd. III, S. 661) mit Wasser (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 121). — Krystalle (aus Benzol). F: 84° (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (B.). — Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure wird Ammoniak abgespalten (B.). Gibt mit kalter wäßriger Benzoldiazoniumchlorid-Lösung 5-Imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin (Syst. No. 4298) (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 95). —  $C_4H_6ON_2 + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (B.).

**3-Methyl-isoxazolon-(5)-acetimid** bzw. **5-Acetamino-3-methyl-isoxazol**  
 $C_6H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von 3-Methyl-isoxazolon-(5)-imid mit Acetanhydrid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 123). — Prismen (aus Benzol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther.

**4-Chlor-3-methyl-isoxazolon-(5)** bzw. **4-Chlor-5-oxy-3-methyl-isoxazol**  
 $C_4H_4O_2NCl = \begin{array}{c} ClHC \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} ClC \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HO \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Durch Einw. von kalter 15%iger Natronlauge auf das Oxim des  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-anilids (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1160). — Krystalle (aus Benzol). F: 86–87°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer.

**4-Nitro-3-methyl-isoxazolon-(5)** bzw. **4-Nitro-5-oxy-3-methyl-isoxazol**  
 $C_4H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot HC \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} O_2N \cdot C \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HO \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus 5-Oxo-4-oximino-3-methyl-isoxazolin (Syst. No. 4298) oder dessen Silbersalz beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2), neben Methyl-furoxancarbonsäure (Syst. No. 4585) (JOVITSCHITSCH, *B.* 28, 2096, 2681, 2682). — Krystallwarzen (aus Salpetersäure). Zersetzt sich bei 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — (Gibt bei der Einw. von 2 Mol Brom in wäßr. Lösung  $\alpha$ -Dibrom- $\alpha$ -nitro-acetoxim (Bd. I, S. 661) (*J.*, *B.* 28, 2100). Zersetzt sich beim Kochen mit 1n-Natronlauge unter Bildung von Essigsäure, Blausäure, Kohlendioxyd, Ammoniak und salpetriger Säure (*J.*, *B.* 28, 2098). Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Kalilauge in Nitroacetoxim (Bd. I, S. 661) über (*J.*, *B.* 28, 2100). — Die Salze schmecken intensiv süß (*J.*, *B.* 28, 2096). —  $NH_4C_4H_3O_4N_2$ . Gelbliche Krystalle (*J.*, *B.* 28, 2098). —  $NaC_4H_3O_4N_2 + 2H_2O$  (*J.*, *B.* 28, 2097, 2682). Gelbe Prismen. Schmilzt bei ca. 75°, gibt bei 100° 1 Mol, bei 115° das zweite Mol Wasser ab; zersetzt sich und verpufft bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $AgC_4H_3O_4N_2$ . Nadeln. Verpufft beim Erhitzen heftig (*J.*, *B.* 28, 2681). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Salz des Anilins  $C_6H_7N + C_4H_4O_4N_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther (*J.*, *B.* 28, 2099). — Salz des Phenylhydrazins  $C_6H_5N_2 + C_4H_4O_4N_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (*J.*, *B.* 28, 2099).

**2. 5-Oxo-2-methyl-oxazolin, 2-Methyl-oxazolon-(5)**  $C_4H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdots N \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$

**2-Methyl-thiazolon-(5)-imid** bzw. **5-Amino-2-methyl-thiazol**  $C_4H_5N_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdots N \\ | \quad | \\ HN \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC \cdots N \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ ). B. Beim Schmelzen von 5-Amino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)-amid (Syst. No. 4330) mit Kaliumhydroxyd (WEIDEL, NIEMIOWICZ, *M.* 16, 742). — Unbeständige Krystalle. —  $C_4H_5N_2S + HCl$ . Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

**3. 2-Oxo-4-methyl-oxazolin, 4-Methyl-oxazolon-(2)**  $C_4H_5O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdots NH \\ | \quad | \\ HC \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot O \end{array}$

**4-Methyl-thiazolon-(2)** bzw. **2-Oxy-4-methyl-thiazol,  $\alpha$ -Methylrhodim**  
 $C_4H_5ONS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdots NH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot O \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdots N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot OH \end{array}$ . B. Beim Behandeln von Rhodanacetone (Bd. III, S. 179) mit Soda-Lösung (TSCHERNIAC, *B.* 25, 2619; vgl. HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3127) oder mit Natriumdicarbonat-Lösung (TSCH., *B.* 25, 3649). Bei vorsichtigem Erhitzen von 4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5) (WOHMANN, *A.* 259, 297). — Blaßgelbe Nadeln (aus Äther). F: 105–106° (TSCH., *B.* 25, 3652), 102° (Wo.), 98° (H., WE.). Löslich

<sup>1)</sup> In der Originalarbeit (*M.* 16, 744) irrtümlich als 4-Amino-2-methyl-thiazol formuliert.

in 39.7 Tln. Wasser von 17°; die Löslichkeit wird durch Verunreinigungen stark erhöht; ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther (Tsch., B. 25, 3652). — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoffstrom 4-Methyl-thiazol (ARAPIDES, A. 249, 21).

**4-Methyl-thiazolon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-4-methyl-thiazol**  $C_4H_6N_2S =$   
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   
 $HC \cdot S \cdot C \cdot NH$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH_2$

Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3121. — B. Das Rhodanid entsteht bei der Einw. von 2 Mol Ammoniumrhodanid auf Chloraceton in alkoh. Lösung (TSCHERNIAC, NORTON, B. 16, 345; vgl. H., A. 249, 21 Anm.) und beim Erwärmen von Rhodanaceton mit 1 Mol Ammoniumrhodanid auf dem Wasserbad (Tsch., HELLON, B. 16, 350). Beim Erwärmen von Thioharnstoff und Chloraceton auf dem Wasserbad (TRAUMANN, A. 249, 37). Aus [2-Amino-thiazolyl-(4)]-essigsäure (Syst. No. 4330) beim Erwärmen in saurer Lösung und beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (STEUDE, A. 261, 33). — Hygroskopische Krystallmasse. F: 42°; Kp: 231—232° (unter geringer Zersetzung); Kp<sub>30-40</sub>: 136° (Tsch., N., B. 16, 347). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; die wäsr. Lösung reagiert stark alkalisch (Tsch., N.). — Verharzt an der Luft (Tsch., N.). Liefert mit 1 Mol Methyljodid 3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)-imid (Tsch., N.; H., W., B. 20, 3122). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid 4-Methyl-thiazolon-(2)-acetimid (s. u.) (Tsch., N.; YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 67). — Salze: Tsch., N., B. 16, 346. —  $C_4H_6N_2S + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $C_4H_6N_2S + HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 183° (verpufft oberhalb 200°). —  $2C_4H_6N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbbraunes Pulver. — Rhodanid  $C_4H_6N_2S + HSCN$ . Fast farblose Krystalle. F: 114—115°; färbt sich bei 175° rot und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-methylimid** bzw. **2-Methylamino-4-methyl-thiazol**  
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   
 $C_4H_6N_2S =$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_3$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_3$

B. Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-thioharnstoff (Bd. IV, S. 70) und Chloraceton (TRAUMANN, A. 249, 43; YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 68; BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, Soc. 127 [1925], 589). — Prismen (aus Alkohol). F: 71,5—72,5° (korr.) (B., P., R.). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220° Methylamin ab (T.). Gibt mit Methyljodid 3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)-methylimid (HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3123; Y., C.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (korr.) (B., P., R.). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). F: 194° (korr.; Zers.) (B., P., R.). — Chloroplatinat. Nadeln. F: 180° (korr.; Zers.) (B., P., R.).

Monoacetylderivat  $C_7H_{10}ON_2S$ . Nadeln. F: 110° (TRAUMANN, A. 249, 44). Schwer löslich in Wasser.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-allylimid** bzw. **2-Allylamino-4-methyl-thiazol**  
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   
 $C_7H_{10}N_2S =$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$

B. Aus N-Allyl-thioharnstoff und Chloraceton in der Kälte (YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 66). — Nadeln (aus Petroläther). F: 40—41°.

Monoacetylderivat  $C_9H_{12}ON_2S$ . B. Beim Kochen von 4-Methyl-thiazolon-(2)-allylimid mit Acetanhydrid (YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 66). — Tafeln (aus Petroläther). F: 36° bis 37°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Petroläther.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-anil** bzw. **2-Anilino-4-methyl-thiazol**  $C_{10}H_{10}N_2S =$   
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   
 $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5$

B. Aus Phenylthioharnstoff und Chloraceton (TRAUMANN, A. 249, 47). Beim Erwärmen von 4-Methyl-thiazolon-(2) mit Anilin (HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3130). — Nadeln (aus Alkohol): F: 115° (T.), 117° (H., W.), 117—118° (YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 65). Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Säuren (H., W.). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oberhalb 240° Anilin ab (T.; Y., C., Soc. 89, 60).

Monoacetylderivat  $C_{11}H_{12}ON_2S$ . B. Beim Kochen von 4-Methyl-thiazolon-(2)-anil mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 65). — Nadeln (aus Petroläther). F: 114,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid** bzw. **2-p-Toluidino-4-methyl-thiazol**  
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   
 $C_{11}H_{12}N_2S =$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

B. Beim Erwärmen von 4-Methyl-thiazolon-(2) mit p-Toluidin (HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3130). — F: 125°.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-acetimid** bzw. **2-Acetamino-4-methyl-thiazol**  
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   
 $C_6H_8ON_2S =$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

B. Beim Erhitzen

von 4-Methyl-thiazolon-(2)-imid mit Acetanhydrid (TSCHERNIAC, NORTON, *B.* 16, 347; YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 67). — Krystalle (aus Wasser). F: 134° (TSCH., N.; TRAUMANN, *A.* 249, 38; Y., C.), 135,5° (STUDE, *A.* 261, 33). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. Säuren oder Alkalien (TSCH., N.). — Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in Methanol bei 100° 3,4-Dimethyl-thiazolon-(2)-acetimid (Y., C.). —  $NaC_6H_4ON_2S + 8H_2O$ . Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 75° im Krystallwasser (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3125). Reagiert stark alkalisch. —  $AgC_6H_4ON_2S$  (Y., C.).

**4-Methyl-thiazolon-(2)-imid-[thiocarbonsäure-(N<sup>2</sup> oder 3)-anilid]**  $C_{11}H_{11}N_2S_2 =$   
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$   $CH_3 \cdot C \text{---} N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen.  
 $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH$

*B.* Beim Erwärmen von  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 404) mit Chloraceton auf dem Wasserbad (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 846). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 163° (Zers.). —  $C_{11}H_{11}N_2S_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-imid-[thiocarbonsäure-(N<sup>2</sup> oder 3)-methylanilid]**  
 $C_{11}H_{13}N_2S_2 =$   $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw. desmotrope Form oder  
 $CH_3 \cdot C \text{---} N \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$

*B.* Beim Erwärmen von  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 421) mit Chloraceton auf dem Wasserbad (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 847). — Krystalle (aus Äther). F: 84°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{11}H_{13}N_2S_2 + HCl$ . F: 216°. Wird durch heißen verdünnten Alkohol hydrolysiert.

**4-Methyl-thiazolon-(2)-imid-[thiocarbonsäure-(N<sup>2</sup> oder 3)-S-benzylester-anil]**  
 $C_{18}H_{17}N_2S_2 =$   $CH_3 \cdot C \text{---} NH$  bzw. desmotrope Form oder  
 $CH_3 \cdot C \text{---} N \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$   
 $HC \cdot S \cdot C \cdot NH$

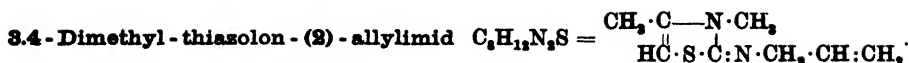
mit Benzylchlorid und wäbrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 846). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89–90°.

**N,N'-Bis-[4-methyl-thiazolinylden-(2)]-m-phenylendiamin** bzw. **N,N'-Bis-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-m-phenylendiamin**  $C_{11}H_{11}N_4S_2 =$   
 $CH_3 \cdot C \text{---} NH$   $HN \text{---} C \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C \text{---} N$   $N \text{---} C \cdot CH_3$   
 $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C \cdot S \cdot CH$  bzw.  $HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH$   
 weitere desmotrope Form. *B.* Aus 4-Methyl-thiazolon-(2) und m-Phenylendiamin (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3130). — Krystalle (aus Äther). F: 152°.

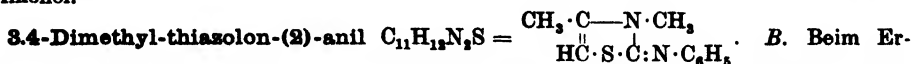
**3,4-Dimethyl-thiazolon-(2)-imid**  $C_5H_8N_2S =$   $CH_3 \cdot C \text{---} N \cdot CH_3$   $HC \cdot S \cdot C \cdot NH$ . Zur Konstitution vgl. TRAUMANN, *A.* 249, 44. — *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 4-Methyl-thiazolon-(2)-imid, neben Dimethyl-bis-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-ammoniumjodid (TSCHERNIAC, NORTON, *B.* 16, 348; HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3122). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. F: 47,5° (Tr., *A.* 249, 44). Ziemlich schwer löslich in Äther; reagiert stark alkalisch (H., W.). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° Ammoniak ab (Tr.). —  $C_5H_8N_2S + HI + H_2O$ . Fast farblose Tafeln. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 110°, das wasserfreie bei 164° (H., W.). Löslich in 2 Tln. heißem und in 10 Tln. kaltem Wasser (TSCH., N.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Tafeln. Zersetzt sich bei 193° (Tr.).

**3,4-Dimethyl-thiazolon-(2)-methyylimid**  $C_6H_{10}N_2S =$   $CH_3 \cdot C \text{---} N \cdot CH_3$   $HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_3$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von N,N'-Dimethyl-thioharnstoff mit Chloraceton (TRAUMANN, *A.* 249, 49). Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von 3,4-Dimethyl-thiazolon-(2)-imid mit Methyljodid (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3122) oder mit Methyljodid und Methanol (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 68). — Nadeln (aus Wasser) mit eigentümlichem Geruch. F: 96° (H., W.; T.). In Alkohol leichter löslich als in Wasser oder Äther (H., W.). Reagiert stark alkalisch (T.). —  $C_6H_{10}N_2S + HI$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (T., *A.* 249, 50; Y., C.). —  $C_6H_{10}N_2S + HI + H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 54° im Krystallwasser (H., W.; Y., C.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (H., W.).

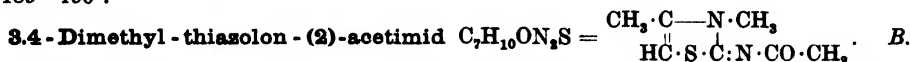
**Mono-hydroxymethylat**  $C_7H_{10}ON_2S = C_6H_9N_2S(CH_2OH)$ . — Jodid  $C_7H_9SN_2 \cdot I$ . *B.* Beim Erhitzen von 3,4-Dimethyl-thiazolon-(2)-methyylimid mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3123). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 85°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kalilauge nicht verändert (H., W., *B.* 20, 3336).



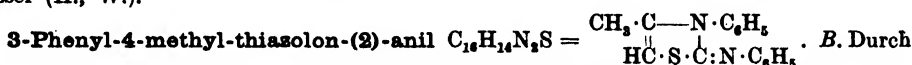
*B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-thiazolon-(2)-allylimid mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 66). — Rötliches Öl. Leicht löslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 230—240° unter Bildung von Methylamin und Allylamin. —  $C_6H_{11}N_2S + HI$ . Tafeln. F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol.



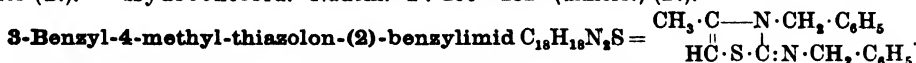
hitzen von 4-Methyl-thiazolon-(2)-anil mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 65). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65—66°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 245—250° unter Bildung von Methylamin und Anilin. —  $2C_{11}H_{11}N_2S + 2HCl + PtCl_4$  (bei 105°). Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 189—190°.



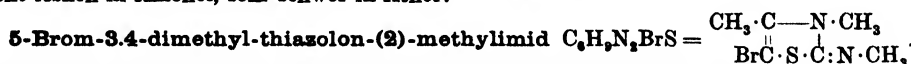
Durch Einw. von Acetanhydrid auf 3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)-imid (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3124). Beim Erhitzen der Silberverbindung des 4-Methyl-thiazolon-(2)-acetimids mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 67). — Nadeln mit 6 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Verwittet an der Luft (H., W.). Schmilzt wasserhaltig bei 50° (H., W.), bei ca. 80° (Y., C.), wasserfrei bei 113° (H., W.; Y., C.). Leicht löslich in Wasser (H., W.).



Einw. von Chloraceton auf N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (TRAUMANN, *A.* 249, 51; vgl. PAWLEWSKI, *B.* 21, 403). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 138,5° (T.), 139—140° (unkorr.) (P.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (T.; P.), leicht löslich in Äther (T.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 230—232° (unkorr.) (P.).



*B.* Aus N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff und Chloraceton in siedendem Alkohol (MARCESINI, *G.* 24 I, 66). — Gelbes Öl. Löslich in Äther. —  $C_{18}H_{18}N_2S + HCl$ . Schuppen (aus Alkohol). F: 194°. Löslich in Alkohol, schwer in Äther. —  $C_{18}H_{18}N_2S + HBr$ . Blättchen. F: 198°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.



*B.* Durch Bromierung von 3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)-methylimid in wäBr. Lösung (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3126) oder zweckmäßiger in Schwefelkohlenstoff-Lösung (TRAUMANN, *A.* 249, 50). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114° (H., W.; T.). Sehr schwer löslich in Wasser (H., W.).

**4-Methyl-thiazolthion-(2)** bzw. **2-Mercapto-4-methyl-thiazol**  $C_4H_5NS_2 =$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot CS \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$  *B.* Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und Chloraceton in siedendem Alkohol (MIOLATI, *G.* 23 I, 578). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89° bis 90°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**4-Methyl-selenazolon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-4-methyl-selenazol**  $C_4H_5N_2Se =$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ | \quad | \\ HC \cdot Se \cdot C : NH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC \cdot Se \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  *B.* Aus Selenharnstoff und Chloraceton (G. HOFMANN, *A.* 250, 305). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser unter Zersetzung. Reagiert stark alkalisch. — Färbt sich am Licht und an der Luft allmählich dunkel. —  $C_4H_5N_2Se + HCl$ . Prismen (aus Wasser). —  $2C_4H_5N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerot, kristallinisch.

Monoacetylderivat  $C_6H_8ON_2Se = C_4H_5N_2Se(CO \cdot CH_3)$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-selenazolon-(2)-imid mit Acetanhydrid (G. HOFMANN, *A.* 250, 306). — Nadeln (aus Benzol). F: 122°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4. **2-Oxo-5-methyl-oxazolin, 5-Methyl-oxazolon-(2)**  $C_4H_5O_2N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \end{array}$$

**5-Methyl-thiasolon-(3)-imid** bzw. **2-Amino-5-methyl-thiasol**  $C_4H_5N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \cdot \end{array}$$
  
 B. Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit rohem, aus Propionaldehyd und Sulfurylchlorid erhaltenem  $\alpha$ -Chlor-propionaldehyd (HUBACHER, A. 259, 242). — Gelbliche Tafeln (aus Wasser). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Krystallwarzen. F: 181—182° (Zers.).

3. **5-Oxo-3,4-dimethyl-isoxazolin, 3,4-Dimethyl-isoxazolon-(5)**  
 bzw. **5-Oxy-3,4-dimethyl-isoxazol**  $C_6H_7O_2N =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Durch Schütteln von  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-Äthylester mit einer Lösung von 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 2 Mol Natriumhydroxyd (UHLENHUTH, A. 296, 56). — Nadeln. F: 123—124°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen, durch Mineralsäuren fällbar. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (nicht rein erhalten). Unbeständige Prismen. —  $\text{AgC}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Krystalle. F: 197°. Nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Ammoniak. —  $\text{AgC}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Amorpher Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird. F: 218° (Zers.). Nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Ammoniak. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2 + \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schmilzt bei 165—175°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

#### 4. Oxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$ .

1. **5-Oxo-3-methyl-4-äthyl-isoxazolin, 3-Methyl-4-äthyl-isoxazolon-(5)**  
 bzw. **5-Oxy-3-methyl-4-äthyl-isoxazol**  $C_8H_9O_2N =$  
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.  

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Durch Schütteln von  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-Äthylester mit einer Lösung von 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 2 Mol Natriumhydroxyd (UHLENHUTH, A. 296, 60). — Angenehm riechende Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 50°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser mit saurer Reaktion. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen, hieraus durch Mineralsäuren fällbar. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung. —  $\text{AgC}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Amorpher Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird. F: 154°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Ammoniak. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110° unter Aufschäumen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. **5-Oxo-4-methyl-3-äthyl-isoxazolin, 4-Methyl-3-äthyl-isoxazolon-(5)**  
 $C_8H_9O_2N =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

**4-Methyl-3-äthyl-isoxazolon-(5)-imid** bzw. **5-Amino-4-methyl-3-äthyl-isoxazol**  
 $C_8H_{10}ON_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Propionyl-propionsäure-nitril mit Hydroxylaminhydrochlorid und konz. Kalilauge (HANRIOT, C. r. 112, 796; Bl. [3] 5, 774). Aus Dipropionitril (Bd. III, S. 688) durch Einw. einer konz. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (BUXNS, J. pr. [2] 47, 128). — Nadeln oder Prismen (aus Äther). F: 44° (H.), 42° (B.).  $K_{p_{10}}$ : 180° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H.; B.), schwer löslich in Wasser (H.). Unlöslich in Alkalilaugen (H.; B.). — Geht oberhalb 180° in eine isomere Verbindung  $C_8H_9ON_2$  (F: ca. 290°; unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser) über (H.). Die wäßr. Lösung

des Hydrochlorids oxydiert sich an der Luft (H.). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 4.4'-Dimethyl-3.3'-diäthyl-[5.5'-azoxyisoxazol] (Syst. No. 4394) (H.). Liefert mit Brom in Äther ein amorphes Additionsprodukt, das durch Spuren von Wasser in 4-Brom-4-methyl-3-äthyl-isoxazol-(5) (s. u.) übergeführt wird (H.). Bei der Einw. von Brom in Chloroform erhält man eine bei 92° schmelzende Verbindung (H.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° Diäthylketon, Hydroxylamin und Ammoniak (H.). —  $C_8H_{10}ON_2 + HCl$ . Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). Leicht löslich in Salzsäure; wird durch Wasser teilweise hydrolysiert (B.). —  $2C_8H_{10}ON_2 + ZnCl_2$ . Krystalle (aus Wasser) (B.).

**4-Methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)-acetimid bzw. 5-Acetamino-4-methyl-3-äthyl-isoxazol**  $C_8H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Aus 4-Methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)-imid und Acetylchlorid in Äther (HANNIOT, *C. r.* 112, 797; *Bl.* [3] 5, 775). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

**Bis-[4-methyl-3-äthyl-isoxazolinylden-(5)]-hydrazin bzw. N.N'-Bis-[4-methyl-3-äthyl-isoxazolyl-(5)]-hydrazin**  $C_{12}H_{16}O_4N_4 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - CH \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot HC - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot O \cdot \dot{C} = N \cdot N = \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot O \cdot \dot{C} - NH \cdot NH - \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Beim Behandeln einer Lösung von 4.4'-Dimethyl-3.3'-diäthyl-[5.5'-azoxyisoxazol] (Syst. No. 4394) in alkoh. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff (HANNIOT, *Bl.* [3] 5, 776). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 150°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Äther und Chloroform; löslich in konz. Salzsäure. — Geht bei Einw. von Oxydationsmitteln wieder in 4.4'-Dimethyl-3.3'-diäthyl-[5.5'-azoxyisoxazol] über.

**4-Chlor-4-methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)**  $C_8H_9O_2NCl = \begin{array}{c} CH_3 \cdot ClC - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Durch Einw. von Chlor auf 4-Methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)-imid in Gegenwart von Wasser (HANNIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] 21, 14). —  $Kp_{20}$ : 123°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure  $\alpha$ -Chlor-diäthylketon.

**4-Brom-4-methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)**  $C_8H_9O_2NBr = \begin{array}{c} CH_3 \cdot BrC - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Durch Einw. von Brom auf 4-Methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)-imid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser (HANNIOT, *C. r.* 112, 798; *Bl.* [3] 5, 776). — Krystalle. F: 41°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H.). — Gibt bei Einw. von kalter Kalilauge 2-Methyl-pentanol-(2)-oxim-(3)-säure-(1)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. III, S. 873) (H., REYNAUD, *Bl.* [3] 21, 15). Beim Erwärmen mit Kalilauge oder besser mit Kaliumcarbonat-Lösung erhält man eine Verbindung  $C_{11}H_{16}O_4N_2$  (F: 137°) und eine Verbindung  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - C(CH_3) \cdot (CH_2)C - C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot O \cdot \dot{C}O \quad OC \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$  (?) (F: 187°); diese Verbindungen entstehen auch beim Kochen einer Lösung in Benzol mit Quecksilber (H., R., *Bl.* [3] 21, 17).

**3. 4-Oxo-3.5.5-trimethyl-isoxazolin, 3.5.5-Trimethyl-isoxazol-(4)**  $C_6H_9O_2N = \begin{array}{c} OC - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (CH_3)_2 \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Aus der Verbindung  $C_6H_9O_2N_2$  (s. im folgenden Artikel) beim Erwärmen auf dem Wasserbad, beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung oder besser beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HARRIES, *A.* 319, 240, 241). — Süßlich riechendes Öl.  $Kp$ : 151°;  $Kp_{15}$ : 50–51°.  $D_{20}^{25}$ : 1,020. Unlöslich in Wasser.

**Oxim, „Isomesitylnitrimin“**  $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot N \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (CH_3)_2 \dot{C} \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Mesitylnitrimin (Bd. I, S. 739) mit Wasser auf 120° (HARRIES, *A.* 319, 236). Aus 3.5.5-Trimethyl-isoxazol-(4), Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (H., *A.* 319, 240). — Blätter (aus Chloroform). F: 156–157°. Löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) eine Verbindung  $C_6H_9O_2N_2$  (gelbes, campherartig riechendes Öl), die beim Erwärmen auf dem Wasserbad, beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid in 3.5.5-Trimethyl-isoxazol-(4) übergeht.

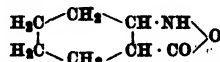


**Oximacetat**, „Acetylisomesitylnitrimin“  $C_8H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : C \text{---} C \cdot CH_3$ ,  
 $(CH_3)_2 \underset{\text{O} \cdot \text{N}}{\underset{\parallel}{C}}$

*B.* Aus Isomesitylnitrimin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HARRIES, A. 319, 238). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 68—69°.

**Phenylhydrazon**  $C_{12}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH : N : C \text{---} C \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3.5.5-Trimethyl-  
 $(CH_3)_3 \underset{\text{O} \cdot \text{N}}{\underset{\parallel}{C}}$  isoxazon-(4) und Phenylhydrazinacetat in heißem Alkohol (HARRIES, A. 319, 241). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 140—141°.

**5. Oxo-Verbindung**  $C_7H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**Imid**  $C_7H_{11}ON_2 = C_6H_{10} \text{---} \overset{NH}{\underset{C:(NH)}{C}} \text{---} O$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIV, S. 300.

**6. 5-Oxo-3-n-amyli-isoxazolin, 3-n-Amyli-isoxazon-(5) bzw. 5-Oxy-3-n-amyli-isoxazol**  $C_8H_{15}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \\ | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$

*B.* Aus n-Amyl-propionsäureäthylester und 1 Mol Hydroxylamin oder aus n-Amyl-propionsäureamid und 2 Mol Hydroxylamin in siedendem Methanol (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1094). Durch Einw. einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in konz. Ammoniak auf n-Capronyl-essigsäureäthylester (M., L., C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1093). Aus n-Capronyl-essigsäureamid und  $1\frac{1}{2}$  Mol Hydroxylamin in siedendem Methanol (M., L., C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1095). — Braungelbe, wachsartige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Löslich in wäBr. Ammoniak. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine blaue Färbung, in wäBrig-alkoholischer Lösung eine violettblaue Trübung. —  $NH_4C_8H_{15}O_3N$ . Stäbchen (aus Benzol). F: 174—175° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Wasser, sehr schwer in Benzol.

**3-n-Amyli-isoxazon-(5)-imid bzw. 5-Amino-3-n-amyli-isoxazol**  $C_8H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ HN : C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Durch Behandeln von n-Amyl-propionsäurenitril oder von n-Capronyl-essigsäurenitril mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Natronlauge (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1088). — Mikroskopische Tafeln. F: 41°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas löslich in heißem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilauge. — Reduziert schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte. Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure in Methyl-n-amyli-eton, Kohlendioxyd, Hydroxylamin und Ammoniak gespalten. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung allmählich eine rotgelbe Färbung. —  $C_8H_{14}ON_2 + HCl$ . Mikroskopische Krystalle. F: 104—106°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Monoacetylderivat  $C_{10}H_{19}O_3N_2 = C_8H_{15}ON_2(CO \cdot CH_3)$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 3-n-Amyli-isoxazon-(5)-imid mit Acetanhydrid (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1089). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

**7. Oxo-Verbindungen**  $C_9H_{15}O_3N$ .

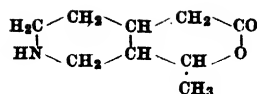
**1. 5-Oxo-3-n-hexyli-isoxazolin, 3-n-Hexyli-isoxazon-(5)**  $C_9H_{15}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$

**3-n-Hexyli-isoxazon-(5)-imid bzw. 5-Amino-3-n-hexyli-isoxazol**  $C_9H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ HN : C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Durch Behandeln von n-Hexyl-propionsäurenitril oder von Onanthoylessigsäurenitril mit Hydroxylaminhydrochlorid und verd. Natronlauge (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1091). — Krystalle.

F: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther und in warmem Wasser.

Monoacetylderivat  $C_{11}H_{19}O_3N_2 = C_9H_{15}ON_2(CO \cdot CH_3)$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 3-n-Hexyli-isoxazon-(5)-imid mit Acetanhydrid (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1091). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 82,5—83°.

**2. 6'-Oxo-2'-methyl-oktahydro-[pyrano-3'.4':3.4-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der [3-( $\alpha$ -Oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure,** Merochinenlacton  $C_9H_{15}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Merochinen (Bd. XXII, S. 19) mit Salzsäure im Rohr auf 140–145° (KOENIGS, A. 347, 230) und beim Behandeln von Oxydihydromerochinen (Bd. XXII, S. 192) mit verd. Salzsäure (K., B. 30, 1336; A. 347, 228). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Silbercarbonat Oxydihydromerochinen. Liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung Tetrabromkohlenstoff. —  $C_9H_{15}O_5N + HCl$ . Krystallpulver (aus Alkohol). F: 255–256° (Zers.). Opt.-inakt. Leicht löslich in Wasser und in heißem Methanol, sehr schwer in absol. Alkohol. —  $2C_9H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. F: ca. 232° (Zers.).



**Lacton der [3-( $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure, Brommerochinen  $C_9H_{14}O_5NBr$  =**  

$$\begin{array}{ccccccc} H_3C & -CH_2- & CH- & CH_2- & CO \\ | & & | & & | \\ HN & -CH_2- & CH- & CH(CH_2Br) & O \end{array}$$
 B. Das Hydrobromid entsteht bei

der Einw. von Bromwasser auf Merochinen (Bd. XXII, S. 19) (KOENIGS, B. 27, 906; 28, 1988; A. 347, 217; GRIMAU, C. r. 126, 576; vgl. COMSTOCK, KOENIGS, B. 17, 1994). — Das Hydrobromid gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (K., B. 28, 1989; A. 347, 219) oder mit Zinkstaub und siedendem Wasser (G.) Merochinen. Bei längerem Kochen des Hydrobromids mit Wasser (K., B. 28, 1989; A. 347, 222) oder beim Behandeln des Hydrobromids mit Silberoxyd (G.) entsteht Oxymerochinen (Syst. No. 4300). —  $C_9H_{14}O_5NBr + HBr$ . Krystalle (aus Wasser oder verd. Methanol). Rhombisch (EAKLE, B. 28, 1989; A. 347, 218). F: 248–250° (Zers.) (K., B. 28, 1988; A. 347, 218). —  $C_9H_{14}O_5NBr + KBr$ . Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 230° (G.). — Pikrat  $C_9H_{14}O_5NBr + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 203–204° (G.). Löslich in 80 Tln. siedendem Wasser.

**Lacton der [1-Äthyl-3-( $\beta$ -brom- $\alpha$ -oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure, N-Äthyl-brommerochinen  $C_{11}H_{18}O_5NBr$  =**  

$$\begin{array}{ccccccc} H_3C & -CH_2- & CH- & CH_2- & CO \\ | & & | & & | \\ C_2H_5-N & -CH_2- & CH- & CH(CH_2Br) & O \end{array}$$
 B. Das Hydrobromid entsteht bei 15-stdg. Kochen von bromwasserstoffsauerm N-Äthyl-merochinen-äthylester-dibromid (Bd. XXII, S. 12) mit sehr verd. Bromwasserstoffsäure (KOENIGS, B. 30, 1337; A. 347, 226). —  $C_{11}H_{18}O_5NBr + HBr$ . Nadeln. F: 218–220° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**Lacton der [1-Nitroso-3-( $\beta$ -brom- $\alpha$ -oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure, N-Nitroso-brommerochinen  $C_9H_{13}O_5N_2Br$  =**  

$$\begin{array}{ccccccc} H_3C & -CH_2- & CH- & CH_2- & CO \\ | & & | & & | \\ ON-N & -CH_2- & CH- & CH(CH_2Br) & O \end{array}$$
 B. Durch Behandeln von Brommerochinen-hydrobromid mit Natriumnitrit und verd. Bromwasserstoffsäure (GRIMAU, C. r. 126, 577; KOENIGS, A. 347, 220). — Krystalle (aus Benzol). F: 98° (K.; vgl. G.). Schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Benzol und Chloroform (K.). Leicht löslich in Natronlauge und Barytwasser, sehr schwer in kalter Soda-Lösung (K.).

### 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$ .

**1. 6-Oxo-1.2-oxazin  $C_4H_5O_2N$  =**  

$$\begin{array}{c} HC:CH:CH \\ | \\ OC-O-N \end{array}$$

**4(oder 5)-Chlor-6-oxo-1.2-oxazin  $C_4H_4O_2NCl$  =**  

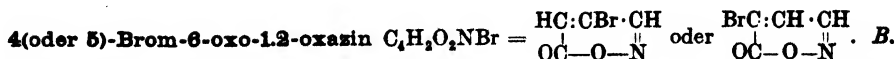
$$\begin{array}{c} HC:CCl:CH \\ | \\ OC-O-N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} ClC:CH:CH \\ | \\ OC-O-N \end{array}$$
 B.

Durch Lösen von Chlormaleinaldehydsäure-oxim in konz. Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in kaltes Wasser (HILL, ALLEN, Am. 19, 666). — Schuppen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 58°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

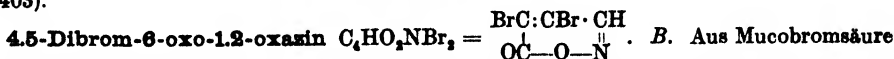
**4.5-Dichlor-6-oxo-1.2-oxazin  $C_4HO_2NCl_2$  =**  

$$\begin{array}{c} ClC:CCl:CH \\ | \\ OC-O-N \end{array}$$
 B. Man löst Mucochlor-säure-oxim (Bd. III, S. 727) in wenig konz. Schwefelsäure und fällt durch Eintragen in wenig kaltes Wasser (HILL, ALLEN, Am. 19, 657). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 76–77°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, in siedendem Schwefelkohlenstoff und Ligroin, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



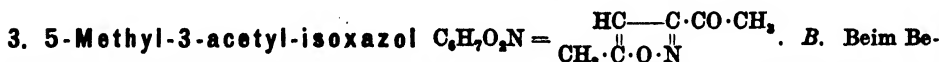
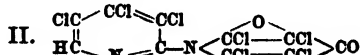
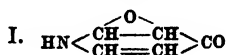
Aus Brommaleinaldehydsäure-oxim beim Aufbewahren in kalter konzentrierter Salzsäure oder besser beim Lösen in wenig konz. Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in wenig kaltes Wasser (HILL, ALLEN, *Am.* 19, 657). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 82° bis 83°. Sublimiert in Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkalicarbonat-Lösungen unter Zersetzung. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Brommaleinsäure-imid (Bd. XXI, S. 403).



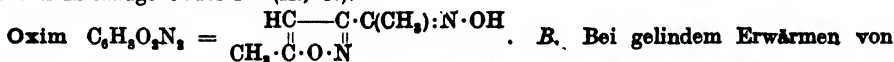
(Bd. III, S. 728) durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in Methanol (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 298) oder durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin +  $Na_2CO_3$  in verd. Methanol (H., C.) oder kaltem Wasser (BISTRZYCKI, SIMONIS, *B.* 32, 536). — Nadeln. Schmilzt je nach Art des Erhitzens bei ca. 117–118° (H., C.), 125° (B., S.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol (H., C.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Dibrommaleinsäure-imid (Bd. XXI, S. 404) (H., C.). Gibt bei längerem Erwärmen in Wasser dibrommaleinsaures Ammonium (H., C.).

## 2. Oxo-Verbindung $C_4H_5O_2N$ , Formel I.

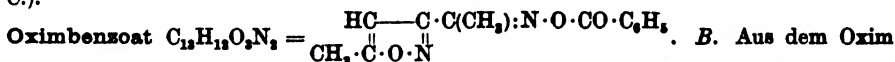
Verbindung  $C_4H_5O_2NCl$ , Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XX, S. 211.



handeln von Acetylaceton mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 10° (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1882). Aus dem Oxim (s. u.) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 49). — Blättchen. F: ca. 22° (A., C.). Kp: 177° (A., C.);  $Kp_{20}$ : 60–70° (SCH., W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (A., C.). Liefert mit Jod in Gegenwart von Kalilauge Jodoform (A., C.).

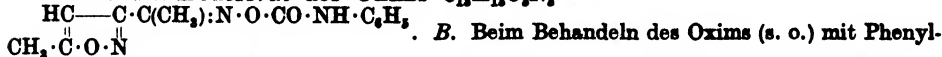


Hexantrioxim-(2.3.5) (Bd. I, S. 808) mit verd. Schwefelsäure (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 47). Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Natriumsalzes des 3-Oximino-2.5-dimethylpyrrolenin-1-oxys (Bd. XXI, S. 274) mit 25%iger Schwefelsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 275). — Nadeln (aus Petroläther). F: 117° (A., C.; A., M.). Löslich in Alkalilaugen (A., C.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 5-Methyl-3-acetyl-isoxazol (s. o.) (A., C.).

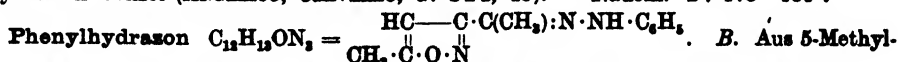


(s. o.) und Benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 47). — Krystalle (aus Benzol). F: 180–181°.

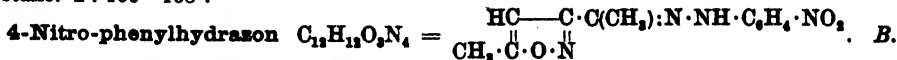
Carbanilsäurederivat des Oxims  $C_{13}H_{11}O_2N_2$  =



isocyanat in Benzol (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 48). — Nadeln. F: 178–180°.



3-acetyl-isoxazol und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1885). — Krystalle. F: 166–168°.



Aus 5-Methyl-3-acetyl-isoxazol und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 49; SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1885). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 235° (Zers.) (A., C.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit eosinroter, in alkoh. Natronlauge mit tiefvioletter Farbe (SCH., W.).



2. 5'-Oxo-4.4.6-trimethyl-1.4.2'.5'-tetrahydro-[furano-3'.4':2.3-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 4.4.6-Trimethyl-2-oxymethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure(3)  $C_{10}H_{13}O_2N =$

$$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{CO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \cdot \text{O} \end{array}$$

1-Oxy-5'-oxo-4.4.6-trimethyl-1.4.2'.5'-tetrahydro-[furano-3'.4':2.3-pyridin], Lacton der 1-Oxy-4.4.6-trimethyl-2-oxymethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3) („Pseudoxim der  $\alpha$ -[ $\gamma$ -Oxo- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-butyl]-tetronsäure“)  $C_{10}H_{13}O_2N =$

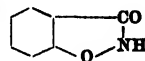
$$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{CO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}(\text{OH})-\text{C}-\text{CH}_3 \cdot \text{O} \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -[ $\gamma$ -Oxo- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-butyl]-tetronsäure (Bd. XVII, S. 557) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wenig Wasser auf dem Wasserbad und Ansäuern des Reaktionsgemisches (WOLFF, GABLER, HEYL, A. 322, 364). Aus dem Oxim der „Acetonyl-isopropylidenditetronsäure“ (Bd. XIX, S. 195) beim Kochen mit Eisessig (W., G., H.). — Tafeln (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich je nach der Art des Erhitzens bei 210° oder 212° oder 216°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge, unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung, sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure sowie beim Aufbewahren mit kalter konzentrierter Salzsäure in das Lacton der 4.5.6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure (S. 197) über.

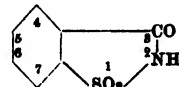
## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_7H_5O_2N$ .

1. 3-Oxo-4.5-benzo-isoxazolin, 3-Oxo- $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin, 3-Oxo-2.3-dihydro-indoxazen,  $\alpha,\beta$ -Benzisoxazolin  $C_7H_5O_2N$ , s.



nebenstehende Formel.  
 $\alpha,\beta$ -Benzisothiasolon-1-dioxyd, [Benzoessäure-o-sulfonsäure]-imid, [o-Sulfo-benzoessäure]-imid, o-Benzoessäuresulfimid, Saccharin  $C_7H_5O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. Die eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen Saccharin abgeleiteten Namen<sup>2)</sup>.

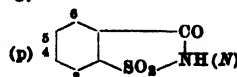


#### Bildung und Darstellung.

Bei der Oxydation von Diphenyldisulfid-dicarbonssäure-(2.2')-diamid mit Permanganat (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 80713; *Frdl.* 4, 1266). Bei der Einw. von Chlor auf Benzoessäure-methylester-o-sulfinsäure in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 40° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 122567; C. 1901 II, 447; *Frdl.* 6, 1208). Aus o-Toluolsulfamid bei der Oxydation mit Permanganat in wäßrigem, neutral gehaltenem Medium (FAHLBERG, REMSEN, B. 12, 469; Am. 1, 428; F., A. LISTS Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* 1, 590; F., R. LIST, B. 21, 243) oder bei der elektrolytischen Oxydation in Alkalilauge (Chem. Fabr. von HEYDEN, D. R. P. 85491; *Frdl.* 4, 1263). Das Ammoniumsalz entsteht aus Benzoessäurephenylester-o-sulfonchlorid (RE., HUMPHREYS, Am. 30, 305) oder dem stabilen o-Sulfo-benzoessäure-dichlorid (RE., SAUNDERS, Am. 17, 351; RE., MCKEE, Am. 18, 805; R. L., STEIN, B. 31, 1656; RE., BIRD, Am. 30, 266; vgl. a. F., A. LISTS Erben, D. R. P. 35717; *Frdl.* 1, 593) beim Behandeln mit Ammoniak in Wasser oder trockenem Äther oder Chloroform oder mit Ammoniakgas. Geringe Mengen des Ammoniumsalzes bilden sich beim Behandeln des labilen o-Sulfo-benzoessäure-dichlorids mit wäßr. Ammoniak (R. L., ST., B. 31, 1656; vgl. RE., SAU., Am. 17, 352). Aus Benzoessäure-o-sulfamid bei langsamem Erhitzen auf ca. 155° (NOYES, Am. 8, 179; vgl. Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 113720; C. 1900 II, 794; *Frdl.* 6, 1209), besser bei mehrstündigem Erhitzen auf 114–116° (BRADSHAW, Am. 35, 337), beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_2$ -Gehalt) bei höchstens 40° (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ) oder bei Einw. von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (WILSON, Am. 30, 363). Aus Benzoessäureäthylester-o-sulfamid beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, bei längerem Kochen mit Wasser oder rascher mit Säuren, in Form von Salzen beim Behandeln mit Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung oder Ammoniak (F., R. L., B. 20, 1601; vgl. a. BAYER & Co., D. R. P. 96125; C. 1898 I, 1224; *Frdl.* 4, 1265; F., D. R. P. 103298; C. 1899 II, 928; *Frdl.* 5, 870). Beim Kochen von o-Cyan-benzolsulfamid mit verd. Natronlauge (KREIS, A. 266, 388).

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

<sup>2)</sup> In der Literatur findet sich außerdem für die Derivate des Saccharins die nebenstehende Bezifferung.



Beim Erhitzen von Chlortolylsulton (Bd. XIX, S. 19) mit 20%igem Ammoniak unter Druck auf 100–150° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 94948; *C.* 1898 I, 540; *Frdl.* 5, 874). Beim Erhitzen von Pseudosaccharinäthyläther mit Wasser auf 150° (JESURUN, *B.* 26, 2295).

**Darst.** Die technische Darstellung erfolgt durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Permanganat in verd. Natronlauge bei höchstens 35° oder durch Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure (HEMPFEL, G. COHN in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 252).

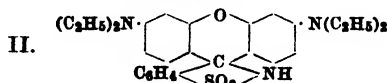
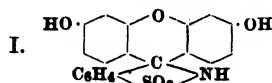
Isolierung von reinem Saccharin aus einem Gemisch mit Benzoesäure-p-sulfamid: FAHLBERG, D. R. P. 64624; *Frdl.* 3, 900; Staßfurter Chem. Fabr., BARGE, D. R. P. 96106; *C.* 1898 I, 1223; *Frdl.* 5, 875; JAFFÉ & DARMSTÄDTER, D. R. P. 87287; *Frdl.* 4, 1267.

#### Physikalische Eigenschaften.

Rhomboederähnliche Kristalle (aus Aceton), Nadeln (sublimiert). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* 67, 986; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 554). F: 223–224° (unkorr.) (FAHLBERG, R. LIST, *B.* 20, 1597; NOYES, *Am.* 8, 180), 228,5° (korr.) (KREIS, *A.* 286, 388), 228–229° (korr.) (im Vakuum sublimiert) (KEMPF, *J. pr.* [2] 78, 254). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4753,1 cal/g (LANGBEIN, *Z. ang. Ch.* 9, 492). Saccharin ist triboluminescent (POPE, *Soc.* 67, 987; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 26). Schwer löslich in kaltem Wasser (F., RE., *B.* 12, 469; *Am.* 1, 430), Benzol, Amylalkohol und Eisessig (PARMEGGIANI, *C.* 1908 I, 1389). 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 0,43 Tle. (Mosso, *J.* 1887, 2585). Löst sich in absol. Alkohol zu ca. 3%o; Löslichkeit in 10–100%igem Alkohol: F., L., *C.* 1887, 996. 100 cm³ Äther lösen bei 15° 0,83 g Saccharin (HEFELMANN, *P. C. H.* 37, 279). 1 Tl. löst sich in 20 Tln. Essigester oder 50 Tln. Amylacetat (P.). Leicht löslich in Salpetersäure, schwerer in Schwefelsäure, fast unlöslich in Salzsäure (P.). Leitfähigkeit in Pyridin-Lösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* 61, 232. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $3,87 \cdot 10^{-3}$  (HANTZSCH, VOEGELN, *B.* 34, 3159; vgl. a. VELEY, *Soc.* 91, 164).

#### Chemisches Verhalten.

Beim Einleiten von Chlor in eine wäbr. Lösung von Saccharin bildet sich Pseudosaccharinchlorid (MASELLI, *G.* 30 II, 534). Leitet man Chlor in die wäbr. Lösung des Natriumsalzes ein, so entsteht 2-Chlor-saccharin (S. 174) (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 1884). Liefert bei wiederholtem Eindampfen (FAHLBERG, BARGE, *B.* 22, 755) oder längerem Kochen mit verd. Salzsäure (REMSEN, BURTON, *Am.* 11, 404; KRANNICH, *B.* 33, 3485), ferner beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (RE., LINN, *Am.* 11, 73) das saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure. Beim Eindampfen mit Kalilauge oder Natronlauge entsteht o-Sulfamid-benzoesäure (F., LIST, *B.* 21, 245), beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Salicylsäure (F., RE., *B.* 12, 470). Beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (JESURUN, *B.* 26, 2287) oder mehrstündigen Erhitzen mit Methanol auf 170° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 18, 365) entsteht o-Sulfamid-benzoesäuremethylester, mit äthylalkoholischer Salzsäure (F., LIST, *B.* 20, 1603) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 70–75° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol (RE., DOHME, *Am.* 11, 345) o-Sulfamid-benzoesäureäthylester. Erhitzt man Saccharin mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 120–140° (WALKER, SMITH, *Soc.* 69, 352; JESURUN, *B.* 26, 2288; FRITSCH, *B.* 29, 2295) oder im Rohr auf 70–75° (MASELLI, *G.* 30 II, 531), so entsteht o-Cyan-benzolsulfochlorid; bei 180° bildet sich Pseudosaccharinchlorid (S. 39) (MASELLI), bei 230° 2-Chlor-benzonitril (M.). Das Kalium- oder Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad 2-Methyl-saccharin (S. 171) (BRACHETT, *Am.* 9, 406; R., PALMER, *Am.* 8, 227). Beim Kochen von Saccharin-natrium mit Äthylenbromid und etwas Alkohol entstehen 2-[β-Brom-äthyl]-saccharin (S. 172) und 2,2'-Äthylen-di-saccharin (S. 174) (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 30, 1265; E., *C.* 1897 I, 236). Beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure auf 150–180° (SISLEY, *Bl.* [3] 17, 822) oder auf 135–140° (ORNDORFF, VOSE, *Am. Soc.* 46 [1924], 1897) entsteht Resorcinsulfurein (Bd. XIX, S. 402). Erhitzt man Saccharin 7 Stdn. mit Resorcin und Aluminiumchlorid auf 200–220°, so erhält man Resorcinsaccharin (Formel I) (Syst. No.



4441) (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 694; GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 100779; *C.* 1899 I, 718). Saccharin liefert beim Erhitzen mit ca. 10%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung 2-Oxymethyl-saccharin (S. 173) (MASELLI, *G.* 30 II, 33; vgl. PARMEGGIANI, *C.* 1908 I, 1389). Saccharinnatrium gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid 2-Acetyl-saccharin (S. 174) (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 29, 1050; *C.* 1897 I, 235), beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 225° 2-Benzoyl-saccharin (S. 174) (E., K., *B.* 30, 1267). Bei längerem Erhitzen von Saccharin mit 3-Diäthylamino-phenol auf ca. 165° bildet sich die Verbindung der Formel II

(Syst. No. 4459) (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 697; GILLIARD, MO., CARTIER, D. R. P. 100779; *C.* 1899 I, 719; *Frdl.* 5, 233). Gibt beim Erwärmen mit 1.5-Diphenyl-carbohydrazid 1.5-Diphenyl-1-[2-sulfamid-benzoyl]-carbohydrazid (Bd. XV, S. 397) (DÉFOURNEL, *Bl.* [3] 25, 604).

#### Physiologisches Verhalten; Verwendung.

Saccharin schmeckt etwa 550mal so süß wie Rohrzucker (G. COHN, Die organischen Geschmacksstoffe [Berlin 1914], S. 812; HAGERS Handbuch der Pharmazeutischen Praxis [Berlin 1930] Bd. I, S. 126; vgl. FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 470; ADUCCO, H. MOSSO, *J.* 1887, 2585). Die wäsr. Lösung 1:100000 schmeckt noch süß (G. C., S. 808 Anm. 3; HAGERS Handbuch). Wird durch den Harn unverändert wieder ausgeschieden (A. MOSSO, A., H. M., *J.* 1886, 2076). Weitere Angaben über das physiologische Verhalten s. bei G. C., S. 804. — Wird als Süßstoff besonders für Diabetiker verwandt. Das Natriumsalz kommt unter den Namen: lösliches Saccharin, Krystallöse, Zuckerin (veraltet) usw. in den Handel (RÖTTGERS, Nahrungsmittel-Chemie [Leipzig 1926], Bd. I, S. 956).

#### Analytisches.

Saccharin färbt sich beim Erhitzen mit Resorcin und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure gelb, rot und dunkelgrün unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; nach dem Abkühlen und Alkalischemachen fluoresciert die Lösung im durchfallenden Licht rötlich, im auffallenden Licht grün (BÖRNSTEIN, *Fr.* 27, 167; *B.* 21, 3396; GANTER, *Fr.* 32, 309). Erhitzt man mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 160–170° und macht nach dem Abkühlen alkalisch, so färbt sich die Flüssigkeit purpurrot oder rosarot (KASTLE, 1906 I, 1575). Farbreaktion mit p-Nitro-diazobenzol: RIEGLER, *P. C. H.* 41, 563; *C.* 1900 II, 880; 1901 I, 66; Nachweis durch Überführen in Salicylsäure mittels Alkalischemelze: SCHMITT, PINETTE, RÖSE, *Ch. Z.* 11 II Rep., 220; TRUCHON, *C.* 1900 I, 691; WIRTHLE, *Ch. Z.* 24, 1035; 25, 816. Quantitative Bestimmung neben p-Sulfamid-benzoesäure durch Erhitzen mit 70–73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Bestimmen des Stickstoffgehaltes des Filtrats (HEFELMANN, *P. C. H.* 35, 105; *C.* 1894 I, 658; vgl. GRÜNHUT, *Fr.* 36, 534; DÉFOURNEL, *C.* 1901 II, 60; REID, *Am.* 21, 461; PROCTOR, *Soc.* 87, 243). Acidimetrische Bestimmung: GLÜCKSMANN, *C.* 1901 II, 58; vgl. FERNAU, *C.* 1906 I, 1715; BEYER, *Ch. Z.* 44 [1920], 438. Jodometrische Bestimmung: PROCTOR, *Soc.* 87, 245. Quantitative Bestimmung bei Gegenwart von Benzoesäure, Salicylsäure, Weinsäure, Citronensäure, flüchtigen oder fetten Ölen (TESTONI, *Z. Nahr.-Genußm.* 18, 577). Trennung von Salicylsäure: HAIRES, *C.* 1893 II, 987; BONAMARTINI, *C.* 1906 II, 559. Prüfung des Natriumsalzes auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 591. Weitere Literatur zur Analyse des Saccharins: KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel [Berlin 1914], Bd. III, 2. Tl., S. 728; G. COHN, Die organischen Geschmacksstoffe [Berlin 1914], S. 806; RÖTTGERS, Nahrungsmittel-Chemie [Leipzig 1926], Bd. I, S. 961; BEYER, Kontrolle und Herstellung von Saccharin [Zürich 1918].

#### Salze und additionelle Verbindungen des Saccharins.

Zur Konstitution der Salze vgl. a. EVANS, DEHN, *Am. Soc.* 52 [1930], 1028. — Salze des Saccharins mit anorganischen Basen entstehen entweder durch Umsetzung von Saccharinnatrium mit Metallsulfaten in wäsriger oder alkoholischer Lösung oder durch Zersetzung von Carbonaten mit Saccharin (DÉFOURNEL, *Bl.* [3] 25, 322). —  $NH_4C_6H_4O_9NS$  („Sucramin“). Krystalle. F: gegen 150°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (D.). —  $LiC_6H_4O_9NS + 3H_2O$ . Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (D.). —  $NaC_6H_4O_9NS + 2H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol (FAHLBERG, LEST, *B.* 20, 1597). —  $K_2C_6H_4O_9NS + H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird bei 120° wasserfrei (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 224). —  $Cu(C_6H_4O_9NS)_2 + 4H_2O$ . Smaragdgrüne Krystalle. Schmeckt adstringierend und kaum süß (D.). Schwer löslich in heißem Wasser und Aceton, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Ammoniak das nachfolgende Salz. —  $Cu(C_6H_4O_9NS)_2 + 3NH_3 + H_2O$ . Blauviolette Krystalle. Schmeckt kaum süß (D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. —  $AgC_6H_4O_9NS$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser (NOYES, *Am.* 8, 183; R., PALMER, *Am.* 8, 225). —  $Mg(C_6H_4O_9NS)_2 + 5H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol. —  $Ca(C_6H_4O_9NS)_2 + 11H_2O$ . Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen (D.). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Methanol und Alkohol. —  $Sr(C_6H_4O_9NS)_2 + 2H_2O$ . Verwittert an der Luft (D.). Die Löslichkeit in Wasser hat ein Maximum bei 35°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Methanol und Alkohol. —  $Ba(C_6H_4O_9NS)_2$ . Krystalle mit 4(?)  $H_2O$  (NOYES, *Am.* 8, 180; vgl. REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 226). Wird bei 125° wasserfrei (N.). Leicht löslich in Wasser (R., P.). —  $Zn(C_6H_4O_9NS)_2 + 6H_2O$ . Prismen (aus Wasser).

Schmeckt zusammenziehend. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (D.). —  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Verwittert an der Luft (D.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Methanol. —  $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2$ . Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in warmem Alkohol und Methanol (D.). —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2$ . Prismen. Löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Wasser (D.). —  $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Rosa Prismen. Löslich in warmem Methanol und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln (D.). —  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blättchen. Bräunt sich bei  $100^\circ$  (D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. —  $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Rotviolette Krystalle. Löslich in Alkohol und Methanol, schwer löslich in kaltem Wasser (D.). —  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Krystalle. Verwittert an der Luft (D.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Ammoniak das nachfolgende Salz. —  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS})_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton (D.).

Verbindung von Saccharin mit Chinin  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} + \text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Natriumsaccharinat und basischem Chininsulfat in warmem Alkohol (DÉFOURNEL, *Bl.* [3] 26, 607; FAHLBERG, *Lists Erben*, D. R. P. 35933; *Frld.* 1, 594). Nadeln (aus Methanol), Tafeln (aus Äther). F:  $194-195^\circ$  (Zers.) (D.). Löst sich in 120 Tln. Alkohol, in 1000 Tln. Äther, in 500 Tln. kaltem Wasser (PARMEGGIANI, *C.* 1908 I, 1390) und in 130 Tln. siedendem Wasser (D.). Löslich in Methanol, Chloroform und heißem Glycerin (D.). Fluoresciert in warmem Wasser (D.). Schmeckt anfangs süß, später bitter (D.). — Verbindung von Saccharin mit Antipyrin  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} + \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Antipyrin und Saccharin (A. und L. LUMIÈRE, D. R. P. 131741; *C.* 1902 I, 1287; *Frld.* 6, 1143). Prismen (aus Wasser). F:  $145-150^\circ$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,56 Tle., bei  $37^\circ$  0,74 Tle. und bei  $100^\circ$  25 Tle. Weniger toxisch als Antipyrin.

Asymm. o-Sulfo-benzoesäure-imid (?)  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{O} (?)$  s. Bd. XIX, S. 111.

Pseudosaccharinalkyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{O}\cdot\text{R}) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{N}$  (R = Alkyl) s. S. 107, 108.

3-Imino- $\alpha\beta$ -benzisothiasolin-1-dioxyd, Saccharin-imid bzw. 3-Amino- $\alpha\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd, Pseudosaccharinamid  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$  bzw.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}_2) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{N}$ . B. Beim Behandeln von o-Cyan-benzolsulfochlorid mit überschüssigem Ammoniak (JESURUN, *B.* 26, 2296). Aus o-Cyan-benzolsulfamid beim Schmelzen (BRADSHAW, *Am.* 35, 339) oder Behandeln mit wäßr. Ammoniak (J.E.). Beim Erhitzen von Pseudosaccharinchlorid (S. 39) mit Ammoniumcarbonat oder mit Ammoniak in Benzol (J.E.). Aus Pseudosaccharinäthyläther und alkoh. Ammoniak (J.E.). — Nadeln (aus Wasser). F:  $297^\circ$  (unkorr.) (B.). Löst sich bei  $17,5^\circ$  in 1560 Tln. Wasser und in 190 Tln. Alkohol, bei Siedehitze in 75 Tln. Wasser und in 125 Tln. Alkohol (J.E.).

3-Phenylimino- $\alpha\beta$ -benzisothiasolin-1-dioxyd, Saccharin-anil bzw. 3-Anilino- $\alpha\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd, Pseudosaccharinanilid  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} =$

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{N}$ . B. Neben 2-Phenyl-saccharin-anil (S. 172) beim Erhitzen von o-Cyan-benzolsulfochlorid mit überschüssigem Anilin im Rohr auf  $150^\circ$  (JESURUN, *B.* 26, 2292). Aus 1 Mol Pseudosaccharinchlorid und 2 Mol Anilin bei  $170-180^\circ$  (J.E., *B.* 26, 2296). Beim Erhitzen von Pseudosaccharinamid mit Anilin auf  $200^\circ$  (J.E.). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei  $300^\circ$ . Löst sich bei  $17,5^\circ$  in 20000 Tln. Wasser und in 1000 Tln. absol. Alkohol, bei Siedetemperatur in 12000 Tln. Wasser und 225 Tln. Alkohol. Unlöslich in Benzol.

2-Methyl-saccharin  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{N}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Einleiten von Methylamin in die äther. Lösung des stabilen o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids (REMSEN, CLARK, *Am.* 30, 278); mit wäßr. Methylamin-Lösung entsteht außerdem o-Sulfo-benzoesäure-bis-methylamid (R., CL., *Am.* 30, 282). Beim Erhitzen des Silber- oder Kaliumsalzes des Saccharins mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (BRACKETT, *Am.* 9, 406; R., PALMER, *Am.* 8, 227). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol). Schmeckt nicht süß (R., CL.). F:  $128-129^\circ$  (R., P.; R., CL.),  $131-132^\circ$  (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol und absol. Äther (B.; R., CL.). — Gibt bei längerem Kochen mit



alkoh. Kalilauge Benzoesäure-o-sulfonsäuremethylamid (R., CL.). Liefert mit Methylmagnesiumbromid 1'-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)-methylamid (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, B. 37, 3252).

**2-Äthyl-saccharin**  $C_8H_9O_3NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem stabilen o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid und wasserfreiem Äthylamin in Äther (REMSEN, CLARK, Am. 30, 285). Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Saccharins mit Äthyljodid auf 200° (FAHLBERG, LIST, B. 30, 1598; SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, B. 37, 3254). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Ist geschmacklos und leicht flüchtig (F., LI.). F: 93–94° (unkorr.) (F., LI.), 94° (R., CL.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwerer in Methanol, schwer in Ligroin, praktisch unlöslich in kaltem Wasser (F., LI.; R., CL.; S., v. W., LU.). — Gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Wasser und verd. Schwefelsäure 1'-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)-äthylamid; analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkylmagnesiumbromiden (S., v. W., LU.).

**2-[β-Brom-äthyl]-saccharin**  $C_8H_9O_3NBrS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . B. Neben 2,2'-Äthylen-di-saccharin (S. 174) bei mehrstündigem Erhitzen von Saccharin-natrium mit überschüssigem Äthylenbromid und wenig Alkohol auf 170° (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1051; 30, 1265) oder bei 40–50-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler (E., C. 1897 I, 235). — Nadeln. F: 96°. Löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-[β-Oxy-äthyl]-saccharin (E., K., B. 30, 1266); mit alkoh. Kaliumsulfid-Lösung entsteht 2-[β-Mercapto-äthyl]-saccharin (E., C. 1897 I, 235).

**2-Phenyl-saccharin**  $C_{13}H_9O_3NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot C_6H_5$ . B. Aus labilem und aus stabilem o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid durch Einw. von Anilin (REMSEN, COATES, Am. 17, 320; R., KOHLER, Am. 17, 336; R., HOLMES, Am. 30, 275; LIST, STEIN, B. 31, 1658). Aus Benzoesäure-o-sulfanilid und Phosphorpentachlorid in Chloroform (R., K., Am. 17, 338). Beim Kochen von 2-Phenyl-saccharin-anil-(3) mit konz. Salzsäure (R., HUNTER, Am. 18, 815). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189–190° (L., ST.), 190,5° (R., C.). Löslich in heißem Alkohol und heißem Äther, schwer in heißem Chloroform, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalilauge (R., C.). — Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Benzoesäure-o-sulfanilid (R., C.; R., K.).

**2-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-saccharin, 2-Pikryl-saccharin**  $C_{13}H_5O_9N_4S = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . B. Beim Erhitzen von Saccharin-natrium mit Pikrylchlorid auf 220° (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1269). — Gelbe Würfel (aus Eisessig). F: 262°. Unlöslich in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol. — Gibt mit alkoh. Natronlauge oder Salzsäure Saccharin und Pikrinsäure.

**2-Phenyl-saccharin-anil**  $C_{18}H_{11}O_3N_2S = C_6H_4<\overset{C(N \cdot C_6H_5)}{SO_2}>N \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben Pseudosaccharinanilid beim Erhitzen von o-Cyan-benzosulfochlorid mit überschüssigem Anilin im Rohr auf 150° (JESURUN, B. 26, 2292). Beim Kochen von symm. (Bd. XII, S. 571) oder asymm. (Bd. XIX, S. 111) o-Sulfo-benzoesäure-dianilid mit Phosphoroxoxyd oder Phosphoroxchlorid (REMSEN, HUNTER, Am. 18, 810). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), blaßgelbe Prismen (aus Aceton oder Eisessig). F: 189,5° (unkorr.) (R., H.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther und Chloroform (R., H.). — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit konz. Salzsäure in Anilin und 2-Phenyl-saccharin (R., H.). Wird durch Kochen mit wäßr. Kalilauge nicht verändert (R., H.). Geht bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern der Lösung in asymm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid über (R., H.).

**2-o-Tolyl-saccharin**  $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von o-Toluidin auf ein Gemisch der beiden o-Sulfo-benzoesäure-dichloride (Bd. XI, S. 373, 375) (REMSEN, COATES, Am. 17, 327). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 172–175°.

**2-m-Tolyl-saccharin**  $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog 2-o-Tolyl-saccharin (s. o.) (REMSEN, COATES, Am. 17, 326). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 147,5°.

**2-p-Tolyl-saccharin**  $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog 2-o-Tolyl-saccharin (REMSEN, COATES, Am. 17, 323). — Nadeln. F: 195,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem Äther; unlöslich in Alkalilauge. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge Benzoesäure-[o-sulfonsäure-p-tolidid].

**2-Benzyl-saccharin**  $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von entwässertem Saccharin-natrium mit viel überschüssigem Benzylchlorid (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 29, 1048; *C.* 1897 I, 235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmeckt nicht süß. *F:* 118°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge N-Benzyl-o-sulfamid-benzoesäure.

**2-[4-Nitro-benzyl]-saccharin**  $C_{14}H_{10}O_2N_2S = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen eines innigen Gemenges von wasserfreiem Saccharin-natrium und p-Nitro-benzylchlorid (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 29, 1049; *C.* 1897 I, 235). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 175,5–176°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser.

**2-[β-Oxy-äthyl]-saccharin**  $C_8H_9O_4NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2-[β-Brom-äthyl]-saccharin (s. o.) beim Kochen mit verd. Natronlauge (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 30, 1266). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 183°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

**2-[β-Phenoxy-äthyl]-saccharin**  $C_{18}H_{19}O_4NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Saccharin-natrium und [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 30, 1268). — Würfel (aus Alkohol). *F:* 81–82°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge N-[β-Phenoxy-äthyl]-o-sulfamid-benzoesäure.

**2-[β-Mercapto-äthyl]-saccharin**  $C_8H_9O_2NS_2 = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ . *B.* Aus 2-[β-Brom-äthyl]-saccharin (*S.* 172) durch Einw. von alkoh. Kaliumsulfid-Lösung (ECKENROTH, *C.* 1897 I, 235). — Nadeln. *F:* 170°.

**2-Oxymethyl-saccharin**  $C_8H_9O_4NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von Saccharin mit 10%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung (MASELLI, *G.* 30 II, 33; s. a. PARMEGGIANI, *C.* 1908 I, 1389). — Prismen (aus Alkohol). *F:* 225° (teilweise Zers.) (*M.*). Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, löslich in warmem Alkohol und Toluol (*M.*). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung bei Gegenwart von Alkalilauge (*M.*).

**2,2'-Methylen-di-saccharin**  $C_{18}H_{19}O_6N_2S_2 = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot N<\overset{CO}{SO_2}>C_6H_4$ . *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Saccharin in 70%iger Schwefelsäure mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 40° (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* 30, 1266). — Tafeln. *F:* 290°. Unlöslich.

**2-Acetonyl-saccharin**  $C_{10}H_9O_4NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Saccharin-natrium mit etwas mehr als 1 Mol Chloraceton auf 100° (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 330; *C.* 1897 I, 235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmeckt nicht süß. *F:* 143°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. — Zerfällt mit Natronlauge schon in der Kälte in Oxy-aceton, Ammoniak und o-Sulfobenzoesäure. Gibt beim Erhitzen mit Brom auf 120° 2-Acetonyl-x-brom-saccharin.

**Phenylhydrazon**  $C_{18}H_{15}O_3N_3S = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Phenylhydrazin in Alkohol (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 330). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 166°. Schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser, leichter in heißem Benzol.

**2-Phenacyl-saccharin**  $C_{15}H_{11}O_4NS = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol Saccharin-natrium mit 1 Mol ω-Brom-acetophenon auf 150° (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 331). — Krystalle (aus Eisessig). *F:* 194,5°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht N-Phenacyl-[o-sulfamid-benzoesäure].

**Phenylhydrazon**  $C_{21}H_{17}O_3N_3S = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen der Komponenten in Eisessig (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 332). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 168°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther.

**2-Acetyl-saccharin**  $C_8H_7O_4NS = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>N \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Saccharin-natrium und Essigsäureanhydrid (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 29, 1050; E., C. 1897 I, 235). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Zerfällt bei der Einw. von verd. Natronlauge oder Salzsäure in Saccharin und Essigsäure (E.).

**2-Benzoyl-saccharin**  $C_{14}H_9O_4NS = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>N \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Saccharin-natrium mit Benzoylchlorid auf 225° (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

**Saccharin-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{10}H_9O_5NS = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Saccharin-natrium mit Chlorameisensäureäthylester (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1267). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Spaltet bei längerem Kochen mit Wasser Alkohol und Kohlendioxyd ab.

**Saccharin-essigsäure-(2)-methylester**  $C_{10}H_9O_5NS = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>N \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Saccharin-natrium und Chloressigsäuremethylester (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1267). — Krystalle. F: 118°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

**Saccharin-essigsäure-(2)-äthylester**  $C_{11}H_{11}O_5NS = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1267). — Krystalle. F: 104°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

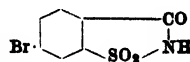
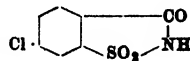
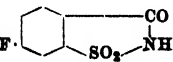
**2,2'-Äthylen-di-saccharin**  $C_{16}H_{13}O_6N_2S_2 = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>C_6H_4$ . B. Neben 2-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-saccharin (S. 172) bei mehrtägigem Kochen von Saccharin-natrium mit Äthylbromid und etwas Alkohol (ECKENROTH, KOERPPEN, B. 30, 1265; E., C. 1897 I, 236). — Krystalle (aus Eisessig). F: 245–246°. Löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**2-Chlor-saccharin**  $C_7H_4O_4NClS = C_6H_4<\underset{SO_2}{\overset{CO}{\text{N}}}>NCl$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Saccharin-natrium unter Kühlung (CHATTAWAY, Soc. 87, 1884). — Prismen (aus Eisessig oder Chloroform). Riecht eigentümlich und schmeckt nicht süß. F: 152°. Zersetzt sich von 260° an. Löslich in Eisessig und Chloroform. — Gibt beim Lösen in Kalilauge unter Kühlung und Ansäuern mit verd. Salzsäure Benzoessäure-o-sulfonsäure-chloramid.

**[4-Fluor-benzoessäure]-sulfid, 6-Fluor-saccharin**  $C_7H_4O_4NFS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 4-Fluor-toluol-sulfonsäure-(2)-amid mit Permanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (DE ROODE, Am. 13, 227; HOLLEMAN, R. 25, 332). — Nadeln (aus Wasser). Schmeckt süß (DE R.). F: 200–202° (unkorr.) (DE R.). —  $Ca(C_7H_3O_4NFS)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Schmeckt süß (DE R.).

**[4-Chlor-benzoessäure]-sulfid, 6-Chlor-saccharin**  $C_7H_4O_4NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (DE ROODE, Am. 13, 229). — Schuppen (aus Wasser). Schmeckt bittersüß. F: 218° (unkorr.).

**[4-Brom-benzoessäure]-sulfid, 6-Brom-saccharin**  $C_7H_4O_4NBrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2)-amid mit Permanganat in verd. Kalilauge (REMSEN, BAYLEY, Am. 8, 229; DE ROODE, Am. 13, 230). Sowohl aus stabilem als auch aus labilem 4-Brom-benzoessäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid bei Einw. von wäßr. Ammoniak (BLANCHARD, Am. 30, 489). Beim Kochen von 4-Brom-2-sulfamid-benzonitril mit verd. Natronlauge (KREIS, A. 286, 384). — Nadeln (aus Wasser). Schmeckt zunächst süß, dann bitter (R., B.). F: 217° (unkorr.) (R., B.), 227,5° (korr.) (K.). Sublimiert bei 200° (R., B.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; fast unlöslich in Salzsäure (R., B.). — Gibt beim Kochen mit verd. Alkalilauge oder verd. Salzsäure 4-Brom-2-sulfamid-benzoessäure (BLANCHARD, Am. 30, 508). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid im offenen Gefäß und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol bildet sich 6-Brom-pseudosaccharin-



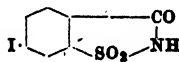
äthyläther (S. 108) (R., B., *Am.* 8, 233); beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr entsteht bei 150° 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfochlorid-(2), bei 200° 2-Chlor-4-brom-benzonitril (BLANCHARD, *Am.* 30, 515, 516). — Die Salze schmecken süß (R., B.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (R., B.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Löslich in kaltem Wasser (R., B.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (R., B.).

**2-Phenyl-6-brom-saccharin**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBrS} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Bei der Einw. von Anilin auf das 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 99–100° (Bd. XI, S. 379) in Wasser (BLANCHARD, *Am.* 30, 491, 493). Beim Kochen von 2-Phenyl-6-brom-saccharin-anil (s. u.) mit konz. Salzsäure (BL., *Am.* 30, 500). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 184,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und heißem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Anilin 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dianilid (Bd. XII, S. 572).

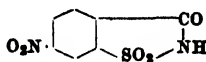
**2-Phenyl-6-brom-saccharin-anil**  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{BrS} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} < \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Sowohl aus dem symm. (Bd. XII, S. 572) als auch aus dem asymm. Dianilid der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure (Bd. XIX, S. 112) bei längerem Erhitzen mit Phosphoroxchlorid auf 180° oder beim Kochen mit Phosphoroxchlorid (BLANCHARD, *Am.* 30, 496). — Gelbe Platten (aus Eisessig). F: 199–200°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Eisessig oder alkoh. Kalilauge das asymm. Dianilid der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2-Phenyl-6-brom-saccharin (s. o.).

**2-Acetyl-6-brom-saccharin**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NBrS} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Acetyl-saccharin mit Brom auf 120° (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 330; *C.* 1897 I, 235). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

[4-Jod-benzoesäure]-sulfimid, **6-Jod-saccharin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NIS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Analog 6-Fluor-saccharin (S. 174) (DE ROODE, *Am.* 13, 231). — Nadeln (aus Wasser). F: 230–232° (unkorr.). Schmeckt nicht süß.



[4-Nitro-benzoesäure]-sulfimid, **6-Nitro-saccharin**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid mit Permanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (NOYES, *Am.* 8, 169). Aus 4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfochlorid-(2) beim Erhitzen mit wäbrigem oder alkoholischem Ammoniak (KASTLE, *Am.* 11, 184). Das Ammoniumsalz entsteht beim Behandeln von 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 94–95° mit wäbrigem oder gasförmigem Ammoniak (K., *Am.* 11, 181; REMSEN, GRAY, *Am.* 19, 500). — Blättchen oder Nadeln. Schmeckt sehr bitter (N.). F: 209° (N.; R., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, ziemlich schwer in Alkohol (N.). — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid 6-Amino-saccharin (Syst. No. 4383) (N.). —  $\text{KC}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (N.; R., G.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18,5° 0,96 Tle. (N.). —  $\text{AgC}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (R., G.). —  $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Verwittert schnell (R., G.). —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Verwittert schnell (R., G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Wird bei 145° wasserfrei (N.; R., G.). —  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (R., G.).

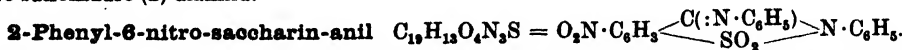


**2-Methyl-6-nitro-saccharin**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Silbersalz des 6-Nitro-saccharins (s. o.) und Methyljodid bei 100° (REMSSEN, GRAY, *Am.* 19, 508). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (unkorr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2-Äthyl-6-nitro-saccharin**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (REMSSEN, GRAY, *Am.* 19, 508). Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (unkorr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

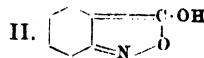
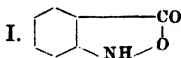
**2-Phenyl-6-nitro-saccharin**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . R. Neben 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dianilid (Bd. XII, S. 572) beim Kochen des bei 94–95° schmelzenden Dichlorids der 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 382) mit überschüssigem Anilin in Chloroform (HENDERSON, *Am.* 25, 21). Beim Kochen von 2-Phenyl-6-nitro-saccharin-anil mit konz. Salzsäure (H.). — Nadeln. F: 183°. Löslich in Alkohol

und Eisessig, unlöslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Anilin 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dianilid.



*B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dianilid mit Phosphoroxychlorid (HENDERSON, *Am.* **25**, 23). — Gelbe Nadeln (aus Aceton, Eisessig oder Benzol). *F.*: 208°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Phenyl-6-nitro-saccharin.

**2. 5-Oxo-3.4-benzo-isoxazolin, 3-Oxo- $\beta,\gamma$ -benzisoxazolin,  $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolon** bzw. **3-Oxy- $\beta,\gamma$ -benzisoxazol**  $C_7H_5O_3N$ ,



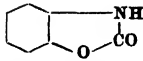
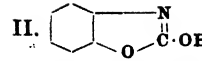
Formel I bzw. II. *B.* Aus 2-Hydroxylamino-benzoesäure beim Kochen mit 2n-Schwefelsäure oder aus deren Methyl- bzw. Äthylester beim Behandeln mit 2n-Natronlauge (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2317). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). Schmilzt nach dem Einbringen in ein auf 100° vorgeheiztes Bad bei 112° (Zers.) (*B.*, *Py.*). Sehr leicht löslich in heißem Chloroform, in der Kälte leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Äther, schwer in Wasser, Benzol und Petroläther (*B.*, *Py.*). Löst sich in Natronlauge, Ammoniak oder Soda-Lösung und fällt auf Zusatz von Essigsäure wieder aus (*B.*, *Py.*). — Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entsteht o.o'-Azobenzoesäure (*B.*, *Py.*). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, Zink und Natronlauge, Aluminiumamalgam, Natriumamalgam oder Schwefelammonium Anthranilsäure (*B.*, *Py.*). Die Lösung in verd. Alkohol kuppelt nach der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure mit  $\alpha$ -Naphthol (*B.*, *Py.*; vgl. HELLER, *B.* **43** [1910], 1912). — Eine wäßrig-alkoholische Lösung von  $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolon gibt auf Zusatz von Ferrichlorid-Lösung oder stark verd. Chlorkalk-Lösung eine blaue Färbung und scheidet nach kurzer Zeit braungüne Flocken ab (*B.*, *Py.*).

**1-Methyl- $\beta,\gamma$ -benzisoxazolon**  $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle O$ . *B.* Beim Aufbewahren von 2-[N-Methyl-hydroxylamino]-benzoesäure für sich oder in 2n-Salzsäure (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2330). Aus  $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolon bei der Einw. von Methyljodid in Natrium-methylat-Lösung auf dem Wasserbad (*B.*, *Py.*). — Gelbes Öl. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,398. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 1n-Natronlauge 2-[N-Methyl-hydroxylamino]-benzoesäure.

**1-Äthyl- $\beta,\gamma$ -benzisoxazolon**  $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle O$ . *B.* Beim Aufbewahren von 2-[N-Äthyl-hydroxylamino]-benzoesäure für sich oder in 2n-Salzsäure (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2325, 2326). Aus  $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolon bei der Einw. von Äthyljodid in Natrium-äthylat-Lösung auf dem Wasserbad (*B.*, *Py.*, *B.* **42**, 2323). — Gelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Ist mit Wasserdampf flüchtig. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,164. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender 2n-Schwefelsäure erhält man 2-Äthylamino-benzoesäure. Gibt bei kurzem Kochen mit 1n-Natronlauge 2-[N-Äthyl-hydroxylamino]-benzoesäure.

**1-Acetyl- $\beta,\gamma$ -benzisoxazolon**  $C_9H_7O_3N = C_6H_5 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle O$ . Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2321. — *B.* Neben anderen Produkten beim Belichten eines Gemisches aus o-Nitro-benzaldehyd und Paraldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 232; *B.* **34**, 2045; *G.* **33** I, 368; *B.*, *Py.*, *B.* **42**, 2301, 2321). Entsteht auch aus einem Gemisch aus 2-Nitroso-benzoesäure und Paraldehyd bei Einw. von blauem Licht (*C.*, *Si.*, *B.* **35**, 1080, 3597; *R. A. L.* [5] **11** II, 150; *B.*, *Py.*, *B.* **42**, 2301) oder rascher beim Erwärmen (*C.*, *Si.*, *B.* **35**, 1081; *B.*, *Py.*, *B.* **42**, 2301). Aus  $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolon bei Einw. von Acetylchlorid auf dem Wasserbad (*B.*, *Py.*, *B.* **42**, 2321). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 121° (*C.*, *Si.*), 117,5–118,5° (nach dem Einbringen in ein auf 100° vorgewärmtes Bad) (*B.*, *Py.*). Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Aceton, löslich in kaltem Aceton, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther (*B.*, *Py.*). Unlöslich in kalten Alkalilösungen (*C.*, *Si.*, *G.* **33** I, 370). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (*C.*, *Si.*, *R. A. L.* [5] **10** I, 232; *B.* **34**, 2045; *G.* **33** I, 370; *B.*, *Py.*, *B.* **42**, 2321). Beim Erwärmen der äther. Lösung mit amalgamiertem Aluminiumblech und wenig Wasser entsteht N-Acetyl-anthranilsäure (*B.*, *Py.*).

**1-Benzoyl- $\beta,\gamma$ -benzisoxazolon**  $C_{14}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle O$ . *B.* Aus  $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolon beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2322). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach dem Einbringen in ein auf 140° vorgewärmtes Bad bei 153–154°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Wasser und Äther.

3. **2-Oxo-benzoxazol<sup>in</sup>, Benzoxazol<sup>on</sup>** bzw. **2-Oxy-benzoxazol**  $C_7H_5O_2N$ , Formel I.  I.  II. B. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung und überschüssiger Natronlauge auf Salicylamid (GRAEBE, ROSTOVZEW, B. 35, 2751). Aus Salicylhydroxamsäure (Bd. X, S. 98) beim Behandeln mit Thionylchlorid in siedendem Benzol (MARQUIS, C. r. 143, 1164). Beim Kochen von Salicylsäure-azid mit Benzol (STOERMER, B. 42, 3134). Beim Behandeln von 2-Amino-phenol mit Phosgen in Benzol (v. CHELMICKI, B. 20, 177; JACOBY, J. pr. [2] 37, 29) oder Chloroform (v. CH.). Beim Zusammenschmelzen von salzsaurem 2-Amino-phenol mit Harnstoff (SANDMEYER, B. 19, 2656). Aus [2-Amino-phenyl]-kohlen säure-diphenylamid (Bd. XIII, S. 361) bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° (LELLMANN, BONHÖFFER, B. 20, 2126). Durch trockne Destillation von [2-Oxy-phenyl]-urethan (Bd. XIII, S. 375) (GROENVIK, Bl. [2] 25, 178; vgl. a. BENDER, B. 19, 2269, 2950; SANDMEYER, B. 19, 2656 Anm. 3; RANSOM, B. 31, 1057). Beim Erhitzen von [2-Oxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 375) (KALCKHOFF, B. 16, 1828). Aus N-Phenyl-N'-[2-oxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 375) beim Schmelzen oder beim Kochen mit Alkalilauge (LEUCKART, J. pr. [2] 41, 327). Entsteht wahrscheinlich neben viel 3-Benzoyl-benzoxazol<sup>on</sup> (S. 178) und anderen Produkten bei der trocknen Destillation von [2-Benzoyloxy-phenyl]-urethan (Bd. XIII, S. 377) (RA., B. 31, 1062; Am. 23, 19). Bei der Einw. von warmem Wasser, Alkohol (SEIDEL, J. pr. [2] 42, 455) oder verd. Salzsäure (McCoy, Am. 21, 124) auf 2-Chlor-benzoxazol. Aus 2-Äthoxy-benzoxazol bei der Einw. von konz. Salzsäure (SA., B. 19, 2655) oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (McCoy, Am. 21, 122). — Nach Verfütterung von Formanilid (KLEINE, H. 22, 327) oder Acetanilid (JAFFÉ, HILBERT, H. 12, 299) an Hunde findet sich im Harn ein Produkt, das beim Kochen mit Salzsäure Benzoxazol<sup>on</sup> liefert.

Nadeln oder Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus sehr verd. Salzsäure), wasserfreie Nadeln (aus Benzol), Nadeln oder Blättchen durch Sublimation (YOUNG, DUNSTAN, Soc. 93, 1056; KALCKHOFF, B. 16, 1828). Schmilzt wasserhaltig bei 97—98° (Y., Du.), wasserfrei bei 136—138° (GROENVIK, Bl. [2] 25, 179), 137—138° (Y., Du.), 138—139° (GRAEBE, ROSTOVZEW, B. 35, 2752). Siedet oberhalb 360° (JACOBY, J. pr. [2] 37, 30). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkaliläugen (GROE.; JAC.). Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTLEY, DOBBIE, PALIATSEAS, Soc. 77, 840, 842. — Eine Lösung von Benzoxazol<sup>on</sup> in wenig kaltem Eisessig liefert beim Einleiten von Chlor und nachfolgenden Zersetzen des entstandenen Reaktionsprodukts mit siedendem Alkohol x.x.x-Trichlor-benzoxazol<sup>on</sup> und ein bei 184—186° schmelzendes Produkt, das vielleicht mit x.x.x-Trichlor-benzoxazol<sup>on</sup> verunreinigtes x.x-Dichlor-benzoxazol<sup>on</sup> darstellt (JAC., J. pr. [2] 37, 36, 38). Beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung entstehen je nach den Reaktionsbedingungen x-Chlor-benzoxazol<sup>on</sup>, 3.x-Dichlor-benzoxazol<sup>on</sup> oder x.x.x-Trichlor-benzoxazol<sup>on</sup> bzw. Gemische dieser Verbindungen (JAC., J. pr. [2] 37, 28 Anm. 1, 31, 38, 46; BENDER, B. 19, 2272). Einw. von Kaliumchlorat + Salzsäure führt je nach den Reaktionsbedingungen zu x-Chlor-benzoxazol<sup>on</sup> oder x.x.x-Trichlor-benzoxazol<sup>on</sup> (JAC., J. pr. [2] 37, 39, 40). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid erhält man x-Chlor-benzoxazol<sup>on</sup> (BE., B. 19, 2271; v. CHELMICKI, B. 20, 178). Bei der Einw. von Brom erhält man je nach den Reaktionsbedingungen 6(?)-Brom-benzoxazol<sup>on</sup> (S. 180) oder x.x-Dibrom-benzoxazol<sup>on</sup> vom Schmelzpunkt 255° (S. 181) (BE., B. 19, 2271; JAC., J. pr. [2] 37, 50, 51). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure bildet sich 6-Nitro-benzoxazol<sup>on</sup> (S. 181) (v. CH., J. pr. [2] 42, 441; vgl. BE., B. 19, 2271). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 160—170° 2-Amino-phenol (JAC., J. pr. [2] 37, 30; GRAE., Ro.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge entsteht 3-Methyl-benzoxazol<sup>on</sup> (RANSOM, Am. 23, 33). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid 3-Acetyl-benzoxazol<sup>on</sup> (KA., B. 16, 1828; BE., B. 19, 22, 70). Beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 200—210° entsteht Carbanilid (Y., Du., Soc. 93, 1057; vgl. a. v. CH., J. pr. [2] 42, 440). Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin auf 180° erhält man Benzoxazol<sup>on</sup>-phenylhydrazon (S. 178) (BE., B. 19, 2270). — AgC<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N. Amorpher Niederschlag (GROE.; BE., B. 19, 2269).

**Salpetersäureester des 2-Chlor-2-oxy-benzoxazol<sup>ins</sup>**  $C_7H_4O_2N_2Cl$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} \cdot \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 2-Chlor-benzoxazol bei der Einw. von Salpetersäure (D. 1,28) bei 0° (McCoy, Am. 21, 129; vgl. SEIDEL, J. pr. [2] 42, 455). — Krystalle. — Zersetzt sich innerhalb weniger Stunden (McC.). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (McC., SEI.).

**Benzoxazol<sup>on</sup>-imid bzw. 2-Amino-benzoxazol**  $C_7H_6ON_2$  =  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{NH}_2$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ , O.N-o-Phenyl<sup>en</sup>-isoharnstoff. B. Aus 2-Amino-phenol bei der Einw. von Bromcyan in verd. Alkohol (PIERREON, A. ch. [8] 15, 191). Beim Kochen von

[2-Oxy-phenyl]-thioharnstoff mit Alkohol und gelbem Quecksilberoxyd (BENDIX, B. 11, 2264). — Tafeln. F: 129–130° (Bz.; Pfr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Bz.). Unlöslich in kalter Natronlauge (Bz.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge (Bz.).

**Benzoxazol - anil** bzw. **2 - Anilino - benzoxazol**  $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:NH \cdot C_6H_5$ , **N-Phenyl-O-N'-o-phenylen-isoharnstoff**. B. Beim Kochen von [2-Oxy-phenyl]-thioharnstoff mit Anilin (KALCKHOFF, B. 16, 1827). Aus N-Phenyl-N'-[2-oxy-phenyl]-thioharnstoff beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit Quecksilberoxyd (K.A.). Bei der Einw. von Anilin auf 2-Chlor-benzoxazol (SEIDEL, J. pr. [2] 42, 456). Aus Benzoxazolthion beim Kochen mit Anilin (K.A.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (K.A.). Sublimierbar (K.A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilauge, löslich in Säuren (K.A.).

**Acetylderivat**  $C_{12}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:N(C_6H_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Benzoxazol-anil beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (YOUNG, DUNSTAN, Soc. 93, 1055). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 91°. — Beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure wird Benzoxazol-anil zurückgebildet; mit siedender konzentrierter Salzsäure entsteht Benzoxazol.

**Benzoxazol-phenylhydrazon** bzw. **2-Phenylhydrazino-benzoxazol**  $C_{12}H_{11}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Benzoxazol und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 180° (BENDER, B. 19, 2270). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**3-Methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ . B. Aus Benzoxazol beim Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (RANSOM, Am. 23, 33). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Säuren und Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° 2-Methylamino-phenol.

**3-Äthyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ . B. Aus Benzoxazol beim Kochen mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (BENDER, B. 19, 2269, 2952; vgl. v. CHELMICKI, B. 20, 177). — Stark bitter schmeckende Krystalle. F: 29° (Bz., B. 19, 2952). Kp: 300° (Bz.). Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (Bz.). Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTLEY, DOBBIE, PALATSEAS, Soc. 77, 840, 844. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° in Kohlendioxyd und 2-Äthylamino-phenol (Bz.; v. CH.).

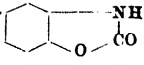
**3-Äthyl-benzoxazol-anil**, **N-Äthyl-N'-phenyl-O-N-o-phenylen-isoharnstoff**  $C_{12}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Äthyl-benzoxazolthion beim Erhitzen mit Anilin und Bleioxyd im Rohr auf 210° (SEIDEL, J. pr. [2] 42, 450). — Öl. —  $2C_{12}H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunliche Prismen. F: 208°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

**3-Acetyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ . B. Aus der nicht näher beschriebenen Acetylverbindung des [2-Oxy-phenyl]-urethans (Bd. XIII, S. 375) beim Erhitzen auf 240° (BENDER, B. 19, 2270). Beim Erwärmen von Benzoxazol mit Acetanhydrid (KALCKHOFF, B. 16, 1828; Bz.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91° (MARQUIS, C. r. 143, 1165), 95° (K.A.; GRAEBE, ROSTOVZEW, B. 35, 2752), 97–98° (Bz.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilauge (K.A.).

**3-Benzoyl-benzoxazol**  $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ . B. Neben Benzoxazol und anderen Produkten bei der trocknen Destillation von [2-Benzoyloxy-phenyl]-urethan (Bd. XIII, S. 377) (RANSOM, B. 31, 1062, 1065, 1268; Am. 23, 19). Aus Benzoxazol bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge (R.A.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173° bis 174°. — Zersetzt sich bei der Destillation in Kohlendioxyd und 2-Phenyl-benzoxazol.

**3-[3-Nitro-benzoyl]-benzoxazol**  $C_{14}H_7O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ . B. Aus Benzoxazol durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (RANSOM, Am. 23, 24). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199,5–201,5°. Leicht löslich in Chloroform, etwas löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin sowie in Alkalilauge und konz. Salzsäure.



**5-Chlor-benzoxazolon**  $C_7H_4O_2NCl$ , s. nebenstehende Formel, bezw.  $Cl$ -NH desmotrope Oxy-Form. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf 4-Chlor-2-amino-phenol (Höchster Farb., D. R. P. 184689; *C.* 1907 II, 764; *Frdl.* 8, 614; CASSELLA & Co., E. P. 240969; Schwz. P. 113832; *C.* 1926 II, 1696). Aus [5-Chlor-2-oxy-phenyl]-urethan (Bd. XIII, S. 384) durch längeres Erhitzen auf 230° (URSON, *Am.* 32, 25). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 184—185° (U.), 189—190° (C. & Co.). — Gibt beim Nitrieren und nachfolgenden Verseifen des entstandenen 5-Chlor-6-nitro-benzoxazolons mit Calciumhydroxyd oder Soda in der Wärme 4-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol (H. F.). Liefert bei der Sulfurierung und nachfolgenden Verseifung der entstandenen 5-Chlor-benzoxazon-sulfonsäure-(6) 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 194935; *C.* 1908 I, 1114; *Frdl.* 9, 149).

**x-Chlor-benzoxazolon**  $C_7H_4O_2NCl = C_6H_3Cl < \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} > CO$  bezw. desmotrope Oxy-Form.

*B.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von Benzoxazolon allmählich mit Chlorkalk-Lösung und zersetzt das entstandene rohe 3.x-Dichlor-benzoxazolon durch Kochen mit Alkohol oder durch allmähliches Eintragen in kaltes Anilin (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 28 Anm. 1, 31; BENDER, *B.* 19, 2272; vgl. a. v. CHELMICKI, *B.* 20, 178). Entsteht auch bei der Einw. von Kaliumchlorat-Lösung auf eine mit konz. Salzsäure versetzte Lösung von Benzoxazolon in Essigsäure (JA., *J. pr.* [2] 37, 39) sowie beim Erwärmen von Benzoxazolon mit Phosphor-pentachlorid (v. CH., *B.* 20, 178; vgl. BE., *B.* 19, 2271). — Platten (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Eisessig oder Benzol). *F.*: 192—193° (JA.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; zersetzt sich teilweise beim Destillieren (JA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser; löslich in Ammoniak (JA.). — Gibt in der Kälte beim Behandeln mit 1 Mol Chlorwasser oder bei Einw. von Chlorkalk-Lösung in Eisessig 3.x-Dichlor-benzoxazolon (JA.).

**3.x-Dichlor-benzoxazolon**  $C_7H_3O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 < \begin{smallmatrix} NCl \\ O \end{smallmatrix} > CO$ . *B.* Ein unreines Präparat entsteht bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung auf Benzoxazolon in verd. Salzsäure (BENDER, *B.* 19, 2272; vgl. a. JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 28 Anm. 1, 31, 46). Aus x-Chlor-benzoxazolon (s. o.) bei Einw. von 1 Mol Chlorwasser in der Kälte oder beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung in Gegenwart von Eisessig (JA., *J. pr.* [2] 37, 41). — Tafeln. *F.*: 119—120° (JA.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Benzol und Chloroform (JA.). — Explodiert nach dem Schmelzen unter Bildung von höherschmelzendem x.x-Dichlor-benzoxazolon (s. u.) und geringen Mengen niedrigerschmelzendem x.x-Dichlor-benzoxazolon (s. u.) (JA.). Zersetzt sich an feuchter Luft oder beim Trocknen im Exsiccator unter Abgabe von Chlor (JA.). Geht leicht in x-Chlor-benzoxazolon (s. o.) über, z. B. beim Behandeln mit Alkohol, Anilin, Phenylhydrazin, Kaliumjodid-Lösung, Ammoniak, Natronlauge oder Salzsäure (JA.; BE.).

**Höherschmelzendes x.x-Dichlor-benzoxazolon**  $C_7H_3O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 < \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} > CO$  bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Entsteht neben geringen Mengen des niedrigerschmelzenden Isomeren (s. u.) beim Erhitzen des 3.x-Dichlor-benzoxazolons bis zum Verpuffen (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 43). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Sublimierbar. Ziemlich schwer löslich in siedendem Eisessig, schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser und Benzol. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung ein N-Chlor-Derivat (s. u.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° in Kohlendioxyd und ein nicht näher untersuchtes x.x-Dichlor-2-amino-phenol gespalten. Die Lösung in Ammoniak gibt auf Zusatz von Silbernitrat eine lichtbeständige Fällung.

**N-Chlor-Derivat**  $C_7H_3O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 < \begin{smallmatrix} NCl \\ O \end{smallmatrix} > CO$ . *B.* Bei der Einw. von Chlorkalk auf eine Lösung der vorangehenden Verbindung in kaltem Eisessig (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 46). — Zersetzt sich bei 145—150° unter teilweisem Schmelzen, verpufft bei raschem Erhitzen. — Liefert in Wasser nur langsam, beim Kochen mit Alkohol oder bei der Einw. von Anilin schnell x.x-Dichlor-benzoxazolon zurück.

**Niedrigerschmelzendes x.x-Dichlor-benzoxazolon**  $C_7H_3O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 < \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} > CO$  bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem höherschmelzenden Isomeren (s. o.) beim Erhitzen von 3.x-Dichlor-benzoxazolon bis zum Verpuffen (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 43, 45). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). *F.*: 213° bis 214°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser. — Eine konz. Lösung des x.x-Dichlor-benzoxazolons in Eisessig liefert bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung das N-Chlor-Derivat (S. 180).



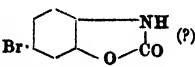
**N-Chlor-Derivat**  $C_7H_5O_2NCl_2 = C_6H_5Cl_2 \begin{smallmatrix} NCl \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$ . *B.* Durch Einw. von Chlorkalk auf eine Lösung der vorangehenden Verbindung in wenig Eisessig (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 47). — *F.*: 89°. — Explodiert bei raschem Erhitzen. Zersetzt sich in siedendem Wasser. Spaltet schon in Berührung mit kaltem Alkohol Chlor ab.

**x.x.x-Trichlor-benzoxazolon**  $C_7H_3O_2NCl_3 = C_6HCl_3 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$  bzw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Neben anderen Chlorierungsprodukten beim Einleiten von Chlor in eine konz. Lösung von Benzoxazolon in kaltem Eisessig und nachfolgenden Zersetzen des Reaktionsprodukts mit siedendem Alkohol (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 36). Bei Einw. von Chlor auf eine siedende Lösung von Benzoxazolon in Eisessig (JA.). Entsteht auch bei allmählichem Eintragen von Chlorkalk-Lösung in eine siedende wäßrige Lösung von salzsaurem Benzoxazolon, ferner beim Versetzen von Benzoxazolon in Eisessig + rauchender Salzsäure mit überschüssiger Kaliumchlorat-Lösung (JA.). — Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Wasser). *F.*: 261° bis 262° (Zers.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Ammoniak. — In kaltem Eisessig erhält man bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung das N-Chlor-Derivat. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen lichtbeständigen Niederschlag.

**N-Chlor-Derivat**  $C_7HO_2NCl_4 = C_6HCl_3 \begin{smallmatrix} NCl \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$ . *B.* Bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung auf eine kalte essigsäure Lösung von x.x.x-Trichlor-benzoxazolon (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 48). — Beginnt bei 130° sich zu zersetzen und verpufft bei raschem Erhitzen unter Bildung von 4.5.6.7-Tetrachlor-benzoxazolon. — Liefert bei der Einw. von siedendem Alkohol, siedendem Wasser oder Anilin x.x.x-Trichlor-benzoxazolon zurück.

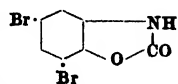
**4.5.6.7-Tetrachlor-benzoxazolon**  $C_7HO_2NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$  bzw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden N-Chlor-Verbindung bis zum Verpuffen (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 48). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 220—237°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. — In kaltem Eisessig erhält man bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung ein N-Chlor-Derivat (sehr zersetzlich; zerfällt bereits in Berührung mit kaltem Alkohol sowie bei der Einw. von Anilin).

**6 (?) -Brom-benzoxazolon**  $C_7H_4O_2NBr$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Aus Benzoxazolon in kaltem Eisessig bei Einw. von 1 Mol Bromwasser (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 50; vgl. a. BENDER, *B.* 19, 2271; DESAI, HUNTER, KHALIDI, *Soc.* 1934, 1189). — Tafeln (aus Wasser) oder Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 186—187° (JA.), 190° (D., H., KH.). Sublimierbar (JA.). Schwer löslich in Wasser, leichter in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak (JA.). — Die kalte wäßrige Lösung liefert bei der Einw. von 1 Mol Chlorwasser ein N-Chlor-Derivat (s. u.) (JA.). Die ammoniakalische Lösung von 6(?) -Brom-benzoxazolon gibt mit Silbernitrat einen lichtbeständigen Niederschlag (JA.).



**N-Chlor-Derivat**  $C_7H_3O_2NClBr = C_6H_3Br \begin{smallmatrix} NCl \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Chlorwasser auf eine kalte wäßrige Lösung von 6(?) -Brom-benzoxazolon (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 51). — Wurde nicht rein erhalten. Plättchen. *F.*: 118—120°. Verpufft bei raschem Erhitzen. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Chlor-Entwicklung. Beim Kochen mit Alkohol wird 6(?) -Brom-benzoxazolon regeneriert.

**5.7-Dibrom-benzoxazolon**  $C_7H_2O_2NBr_2$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Neben geringen Mengen von höherschmelzendem x.x-Dibrom-benzoxazolon (S. 181) beim Eintragen von Salicylsäure-amid in 3 Mol kalte alkalische Kaliumhypobromit-Lösung (VAN DAM, *R.* 18, 411; McCoy, *Am.* 21, 116). Entsteht ferner bei der Einw. alkal. Hypobromit-Lösung auf 3.5-Dibrom-salicylsäure-amid bei 0° (McC.). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 250° (McC.), 255° (v. D.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge (v. D.; McC.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad Benzoxazolon (McC.; v. D.). Gibt bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalilauge 4.6-Dibrom-2-amino-phenol (v. D.). Liefert bei der Methylierung nicht näher beschriebenes 3-Methyl-5.7-dibrom-benzoxazolon vom Schmelzpunkt 124°; bei der Acetylierung erhält man nicht näher beschriebenes 3-Acetyl-5.7-dibrom-benzoxazolon (v. D.). — Die ammoniakalische Lösung gibt mit Barytwasser ein in Nadeln krystallisierendes Bariumsalz (v. D.). Über Alkalisalze vgl. McC.

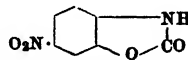


**Niedrigerschmelzendes x.x-Dibrom-benzoxazol**  $C_6H_3O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  bzw. desmotrope Oxy-Form. Ist verschieden von dem vorangehenden 5.7-Dibrom-benzoxazol (VAN DAM, R. 18, 413; McCoy, Am. 21, 117). — B. Bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser auf eine kalte wäßrige Lösung von Benzoxazol (JACOBY, J. pr. [2] 37, 51). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig), Nadeln (aus Wasser). F: 255° (v. D.). Sublimierbar (JA.). Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Ammoniak (JA.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser Benzoxazol (McC.). Bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung auf die Lösung dieses x.x-Dibrom-benzoxazols in kaltem Eisessig entsteht ein N-Chlor-Derivat (s. u.) (JA.). Beim Kochen mit Kalilauge erhält man x.x-Dibrom-2-amino-phenol vom Schmelzpunkt 140° (Bd. XIII, S. 387) (v. D.). Bei der Methylierung erhält man ein nicht näher beschriebenes Methylierungsprodukt vom Schmelzpunkt 166° (v. D.). Reagiert bei 8-stdg. Kochen nicht mit Acetanhydrid (v. D.). —  $NaC_6H_3O_2NBr_2$ . Nadeln (McC.). —  $KC_6H_3O_2NBr_2$ . Nadeln (aus Aceton + Petroläther). Zersetzt sich oberhalb 300° (McC.). Leicht löslich in Aceton.

**N-Chlor-Derivat**  $C_6H_3O_2NClBr = C_6H_3Br_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . B. Bei der Einw. von Chlorkalk auf die Lösung der vorangehenden Verbindung in kaltem Eisessig (JACOBY, J. pr. [2] 37, 52). — Nadeln (aus Eisessig). F: 120°. Verpufft unmittelbar nach dem Schmelzen. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Chlor-Entwicklung. Beim Kochen mit Alkohol wird das vorstehende x.x-Dibrom-benzoxazol regeneriert.

**Höhererschmelzendes x.x-Dibrom-benzoxazol**  $C_6H_3O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  bzw. desmotrope Oxy-Form. B. Neben viel 5.7-Dibrom-benzoxazol beim Eintragen von Salicylsäure-amid in 3 Mol kalte alkalische Kaliumhypobromit-Lösung (VAN DAM, R. 18, 411). — Schmilzt oberhalb 270°.

**6-Nitro-benzoxazol**  $C_7H_4O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Oxy-Form. Zur Konstitution vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, A. 400 [1913], 326. — B. Aus Benzoxazol beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (v. CHELMICKI, J. pr. [2] 42, 441; vgl. BENDER, B. 19, 2271). Beim Kochen von [4-Nitro-2-oxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 391) oder 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (Syst. No. 4491) mit Mineralsäuren (JOWITSCHITSCH, B. 30, 3822, 3823, 3825; vgl. S., L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 240–241° (unkorr.) (v. CH.), 244° (J.). Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe (J.). — Beständig gegen konz. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure (J.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 4-Nitro-brenzcatechin (v. CH.).



**Benzoxazolthion bzw. 2-Mercapto-benzoxazol**  $C_7H_4ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CS}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{SH}$ . B. Aus 2-Amino-phenol bei mehrtägigem Kochen mit Schwefelkohlenstoff im Wasserstoffstrom (DÜKKER, B. 9, 465) oder bei der Einw. von Thiophosgen (SEIDEL, J. pr. [2] 42, 448). Aus salzsaurem 2-Amino-phenol und Kaliumxanthogenat beim Anfeuchten mit Alkohol (KALCKHOFF, B. 16, 1825). Beim Erhitzen von [2-Oxy-phenyl]-thioharnstoff über den Schmelzpunkt (BENDIX, B. 11, 2264). Beim Erhitzen von N-Allyl-N'-[2-oxy-phenyl]-thioharnstoff mit Salzsäure auf 130° (v. CHELMICKI, J. pr. [2] 42, 442). — Nadeln (aus Wasser). F: 193° (BE.; KA.), 196° (DÜ.). Leicht löslich in Äther und Eisessig, löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak (DÜ.; KA.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (v. CH., J. pr. [2] 42, 443). Liefert bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung in Gegenwart von Natronlauge oder mit Chlorkalk in Salzsäure Bis-[benzoxazolyl-(2)]-disulfid (S. 108) (v. CH., B. 20, 179; J. pr. [2] 42, 443). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 170° (DÜ.; KA.) oder mit Ammoniak auf 200° (v. CH., J. pr. [2] 42, 443) in Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und 2-Amino-phenol. Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (SEI., J. pr. [2] 42, 454) oder bei der Einw. von Chlor in kaltem Chloroform (McCoy, Am. 21, 123) 2-Chlor-benzoxazol (S. 43). Beim Kochen mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge bildet sich 2-Äthylmercapto-benzoxazol (S. 108) (v. CH., J. pr. [2] 42, 444). Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat (s. u.) (KA.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Behandeln des öligen Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung erhält man O.N-Dibenzoyl-[2-amino-phenol] (Bd. XIII, S. 373) und 2-Phenyl-benzoxazol (S. 72) (KA.). Beim Kochen mit Anilin entsteht Benzoxazol-anil (KA.; v. CH., J. pr. [2] 42, 445). —  $AgC_7H_4ONS$ . Amorph. Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge nicht verändert (KA.).

**Acetylderivat**  $C_9H_7O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CS}$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Benzoxazolthion, zuletzt bei 100° (KALCKHOFF,

B. 16, 1827). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 120°. Unlöslich in Wasser sowie in Alkaliläugen.

**3-Methyl-benzoxasolthion**  $C_8H_7ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CS$ . B. Aus 2-Methyl-amino-phenol bei der Einw. von Thiophosgen in Äther (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 452). — Nadeln (aus Eisessig). F: 128°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in heißem Wasser sowie in Natronlauge. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° in Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und 2-Methylamino-phenol. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entstehen Phosphorsulfochlorid, Methylchlorid und 2-Chlor-benzoxazol.

**3-Äthyl-benzoxasolthion**  $C_8H_7ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CS$ . B. Aus 2-Äthylamino-phenol durch Einw. von Thiophosgen in Äther (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 449). — Nadeln (aus wäsr. Essigsäure). F: 112°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Siedehitze, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in verd. Natronlauge. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und 2-Äthylamino-phenol. Beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphorsulfochlorid entstehen Äthylchlorid und 2-Chlor-benzoxazol. Liefert beim Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Bleioxyd auf 210° 3-Äthyl-benzoxazol-anil (S. 178).

**Bensthiazolon** bzw. **2-Oxy-bensthiazol**  $C_8H_7ONS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CO$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot OH$ . B. Aus 2-Chlor-bensthiazol beim Erhitzen mit Wasser oder besser beim Kochen mit Alkohol (A. W. HOFMANN, *B.* 12, 1128; 13, 10). Beim Kochen von 2-Äthoxy-bensthiazol mit konz. Salzsäure (JACOBSON, *B.* 19, 1077, 1811). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136° (H.). Destilliert oberhalb 360° (JA.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkaliläugen, unlöslich in Ammoniak (H.; JA.). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 120–140° 2-Amino-thiophenol (H.; JA.). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man das nachfolgende Acetylderivat (H., *B.* 13, 11; JA.).

Acetylderivat  $C_9H_7O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CO$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Bensthiazolon mit Acetanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 11). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 60°. — Zerfällt beim Kochen mit Alkalilauge in Essigsäure und Bensthiazolon.

**Bensthiazolon-imid** bzw. **2-Amino-bensthiazol**  $C_7H_7N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C : NH$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot NH_2$ , S,N-o-Phenylen-isothioharnstoff. B. Durch Reduktion von o-Nitro-phenylrhodanid mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. A. MÜLLER, *Z. Farbenind.* 5, 360; *C.* 1906 II, 1588). Man läßt Brom auf Phenylthioharnstoff in Chloroform einwirken und zersetzt das entstandene Perbromid (S. 183), das wahrscheinlich mit dem Hydrobromid des 6-Brom-bensthiazolon-imids verunreinigt ist, mit schwefliger Säure (HUGER-HOFF, *B.* 34, 3131; 36, 3121; vgl. E. FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 331). Bei 12-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 294) mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 125° bis 130° (F., B., *A.* 212, 326; HUG., *B.* 36, 3134). Aus 2-Chlor-bensthiazol (S. 44) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak bei 150–160° (A. W. HOFMANN, *B.* 12, 1129; 13, 11). Man diazotiert salzsaures 5-Amino-2-imino-bensthiazolin (Syst. No. 4393) mit Amylnitrit in Alkohol und verkocht das Diazoniumchlorid (gelbbraune Krystalle) mit Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (M.). Aus Phenyl-thiuret (Syst. No. 4445) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 165° (FROMM, *A.* 275, 47).

Blättchen (aus Wasser). F: 129° (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 11; E. FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 327), 129–130° (H. A. MÜLLER, *Z. Farbenind.* 5, 360; *C.* 1906 II, 1588), 132° (FROMM, *A.* 275, 47). In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (Ho.; F., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser; löslich in konz. Säuren (F., B.; Ho.). — Die wäsr. Lösung des Perbromids (s. u.) liefert beim Abdampfen die Hydrobromide des Bensthiazolon-imids und des 6-Brom-bensthiazolon-imids (S. 184) (HUGER-HOFF, *B.* 34, 3133; 36, 3121; HUNTER, *Soc.* 1926, 1397, 1400; 1930, 133). Wird bei der Einw. von Permanganat oder Chlorkalk oxydiert (F., B.). Bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid bei 200° entstehen Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Anilin (F., B.). Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd erhält man Ammoniak, Kohlendioxyd und 2-Amino-thiophenol (Ho., *B.* 13, 20). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Bensthiazolon-acetimid (F., B.; HUG., *B.* 36, 3136; HUN., *Soc.* 1926, 1386, 1392). — Die wäsr. Lösung gibt bei der Einw. von Chlorkalk oder Alkalihypochlorit-Lösung einen flockigen, dunkelvioletten Niederschlag, der von konz. Schwefelsäure mit

tiefroter Farbe aufgenommen wird (F., B.). —  $C_6H_5N_2S + HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). F:  $236^\circ$  (Hug., B. 34, 3133),  $240^\circ$  (Zers.) (F., B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Hug.; F., B.). — Perbromid  $C_6H_5N_2S + HBr + Br$ . Zur Konstitution vgl. HUN., Soc. 1930, 127, 133. B. s. S. 182. Entsteht auch aus dem Hydrobromid des Benzthiazolon-imids bei Einw. von Brom in Chloroform (Hug., B. 34, 3132; HUN.). Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbrot. F:  $127-128^\circ$  (HUN.). Zersetzt sich an der Luft unter Abspaltung von Brom (Hug.). —  $AgC_6H_5N_2S$ . Flockiger Niederschlag (F., B.). Färbt sich am Licht gelblich. —  $2C_6H_5N_2S + 2HCl + PtCl_4$  (Ho., B. 13, 12; F., B.; Hug., B. 34, 3133). Goldgelbe Tafeln (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser (Hug.).

**Benzthiazolon-anil** bzw. **2-Anilino-benzthiazol**  $C_{13}H_{10}N_2S =$

$C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ S \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} C:NH \cdot C_6H_5$ , N-Phenyl-S-N'-o-phenylen-isothioharnstoff. B. Aus Thiocarbamilid durch Einw. von Brom in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Perbromids (s. u.) mit schwefliger Säure oder Disulfit-Lösung (HUGERSHOFF, B. 36, 3126). Beim Erhitzen von 2-Amino-thiophenol mit Phenylsenföf (A. W. HOFMANN, B. 30, 1796). Aus 1 Mol Azobenzol und 2 Mol Phenylsenföf beim Erhitzen im Rohr auf  $260-270^\circ$  (JACOBSON, FRANKENBACHER, B. 24, 1410). Bei kurzem Erhitzen von 2-Chlor-benzthiazol mit Anilin (Ho., B. 12, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $159^\circ$  (Ho., B. 13, 12; JA., Fr.). Destilliert unzersetzt (Ho., B. 13, 12). Löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Alkalilauge (JA., Fr.). — Das Perbromid des Benzthiazolon-anils (s. u.) liefert bei der Einw. 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad hauptsächlich 6-Brom-benzthiazolon-2-[4-brom-anil] (S. 184) (Hug., B. 36, 3129; DYSON, HUNTER, SOYKA, Soc. 1929, 462). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat (s. u.) (JA., Fr.; Hug., B. 36, 3128). — Perbromid  $C_{13}H_{10}N_2S + HBr + 3Br$ . Zur Konstitution vgl. HUNTER, Soc. 1930, 127 Anm. Rote Nadeln. F:  $136^\circ$  (Hug.; vgl. aber HUN., Soc. 127 [1925], 2025). Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von Brom. —  $C_{13}H_{10}N_2S + HCl + AuCl_3$ . Braunrote Nadeln (JA., Fr.). —  $2C_{13}H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ) (Ho., B. 13, 12). — Pikrat  $C_{13}H_{10}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $222^\circ$  (JA., Fr.). Löslich in Alkohol.

Acetylderivat  $C_{13}H_{10}ON_2S = C_6H_5 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ S \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_5$  oder

$C_6H_5 \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} C:N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig und Benzol bestimmt (HUGERSHOFF, KÖNIG, B. 34, 3138). — B. Aus Benzthiazolon-anil beim Kochen mit Acetanhydrid (JACOBSON, FRANKENBACHER, B. 24, 1411; Hug., B. 36, 3128). Aus dem Perbromid (s. u.) durch Einw. von schwefliger Säure (Hug., Kö., B. 34, 3138; Hug., B. 36, 3128; vgl. DYSON, HUNTER, SOYKA, Soc. 1929, 459, 465). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F:  $162-163^\circ$  (Hug.),  $167^\circ$  (JA., Fr.). Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure, unlöslich in verd. Säuren und in Natronlauge (Hug., Kö.; Hug.). Das Perbromid (s. u.) liefert beim Erwärmen mit Wasser die Verbindung  $C_{13}H_{10}ON_2BrS$  (s. u.). — Perbromid  $C_{13}H_{10}ON_2S + HBr + 2Br$ . (Wurde Bd. XII, S. 435 als Verbindung  $C_{13}H_{10}ON_2Br_2S$  beschrieben). B. Aus N,N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff und Brom in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad (Hug., Kö., B. 34, 3136; Hug., B. 36, 3128; DY., HUN., SOY.). Orangegelbe Nadeln. F:  $167^\circ$  (Zers.).

Verbindung  $C_{13}H_{10}ON_2BrS$ . B. Aus dem Perbromid der vorangehenden Verbindung (s. o.) beim Erwärmen mit Wasser (HUGERSHOFF, KÖNIG, B. 34, 3141; Hug., B. 36, 3129). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $165^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser sowie in Säuren und Alkalilauge.

**Benzthiazolon-acetimid** bzw. **2-Acetamino-benzthiazol**  $C_9H_9ON_2S =$

$C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ S \end{smallmatrix} C:N \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} C:NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HUNTER, Soc. 1926, 1386, 1392. — B. Aus 2-Amino-benzthiazol (S. 182) bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid (E. FISCHER, BESTHORN, A. 212, 329; HUGERSHOFF, B. 36, 3136). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $185-186^\circ$  (H. A. MÜLLER, Z. Farbenind. 5, 360; C. 1906 II, 1588),  $186-187^\circ$  (F., B.; Hug.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser; löslich in verd. Natronlauge (F., B.; Hug.).

**Benzthiazolon-benzimid** bzw. **2-Benzamino-benzthiazol**  $C_{14}H_{10}ON_2S =$

$C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ S \end{smallmatrix} C:N \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} C:NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzthiazolon-imid und Benzoylchlorid beim Erwärmen (E. FISCHER, BESTHORN, A. 212, 330). Die additionelle Verbindung mit Benzoesäure (S. 184) entsteht aus Benzthiazolon-imid beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad; beim Umkrystallisieren aus Alkohol entsteht freies Benzthiazolon-benzimid (HUGERSHOFF, B. 36, 3136). — Prismen. F:  $186^\circ$  (F., B.; Hu.).

— Verbindung mit Benzoesäure  $C_6H_5ON_2S + C_6H_5O_2$ . B. s. S. 183. Entsteht auch beim Abdampfen einer alkoh. Lösung von Benzthiazolon-benzimid mit Benzoesäure (Hv.). F: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**3-Methyl-benzthiazolon-imid, N-Methyl-S.N-o-phenylen-isothioharnstoff**  
 $C_6H_4N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C:NH$ . B. Aus N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff beim Aufbewahren mit Schwefelchlörtr in Chloroform (Dost, B. 39, 1014; vgl. V. MEYER, P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, 3. Teil [Berlin-Leipzig 1920], S. 1543) oder beim Behandeln mit Brom (HUGERSHOFF, B. 36, 3135; BESTHORN, B. 43 [1910], 1522). Das Hydrochlorid entsteht aus einer alkoh. Lösung von 1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 302) beim Kochen mit rauchender Salzsäure (HARRIES, LOEWENSTEIN, B. 27, 864; vgl. Hv., B. 36, 3137). Das Hydrojodid entsteht aus Benzthiazolon-imid und Methyljodid bei 10–12-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° (E. FISCHER, B., A. 212, 330; Hv., B. 36, 3135). — Tafeln (aus Wasser). F: 123° (F., B.; HA., LOE.), 128° (Do.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser (F., B.). Unzersetzt flüchtig (F., B.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1.4) auf dem Wasserbad 3-Methyl-x-x-dinitro-benzthiazolon-imid (S. 185) (HA., LOE.). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Natriumnitrit-3-Methyl-benzthiazolon-nitrosimid (s. u.) (Do.; vgl. B., B. 43 [1910], 1523). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und anschließender Oxydation mit Luft erhält man 2.2'-Bis-methylamino-diphenyldisulfid (Bd. XIII, S. 400) (HA., LOE.). —  $C_6H_4N_2S + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (Do.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (HA., LOE.; Do.). — Chloraurat. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (HA., LOE.). —  $2C_6H_4N_2S + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (HA., LOE.). — Pikrat  $C_6H_4N_2S + C_6H_3O_4N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Do.), 240° (Zers.) (HA., LOE.). Sehr schwer löslich in Wasser (HA., LOE.).

Jodmethylat  $C_6H_4N_2IS$ . B. Aus 3-Methyl-benzthiazolon-imid beim Kochen mit Methyljodid und Methanol (HARRIES, LOEWENSTEIN, B. 27, 865). — Hellgelbe Nadeln. F: 280° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

**3-Methyl-benzthiazolon-nitrosimid**  $C_6H_4ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C:N \cdot NO$ . B. Aus dem Hydrochlorid des 3-Methyl-benzthiazolon-imids bei Einw. von Natriumnitrit in Wasser (Dost, B. 39, 1015; vgl. BESTHORN, B. 43 [1910], 1523). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Wird oberhalb 120° rot und explodiert bei 153° (Do.). Leicht löslich in Chloroform; schwer löslich in Äther und Benzol; fast unlöslich in Wasser (B.).

**3-Äthyl-benzthiazolon-imid, N-Äthyl-S.N-o-phenylen-isothioharnstoff**  
 $C_6H_4N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C:NH$ . B. Aus N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff bei der Einw. von Schwefelchlörtr in Chloroform (Dost, B. 39, 1015; vgl. V. MEYER, P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, 3. Teil [Berlin-Leipzig 1920], S. 1543). — Kristalldrüsen (aus verd. Alkohol). F: 86° (Do.). — Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung 3-Äthyl-benzthiazolon-nitrosimid [rote Nadeln; F: 152°] (Do.; vgl. FUCHS, GRAUUG, B. 61 [1928], 59). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 253° (Do.).

**3-Phenyl-benzthiazolon-imid, N-Phenyl-S.N-o-phenylen-isothioharnstoff**  
 $C_{12}H_{10}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C:NH$ . B. Aus N.N-Diphenyl-thioharnstoff bei Einw. von Schwefelchlörtr in Chloroform (Dost, B. 39, 1015; vgl. V. MEYER, P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, 3. Teil [Berlin-Leipzig 1920], S. 1543). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 150° und 210°.

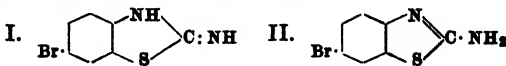
**6-Brom-benzthiazolon-imid bezw.**

**6-Brom-2-amino-benzthiazol**

$C_6H_4N_2BrS$ , Formel I bezw. II. Zur Kon-

stitution vgl. HUNTER, Soc. 1926, 1397. — B. Aus Benzthiazolon-imid bei Einw. von Brom in kaltem Chloroform (E. FISCHER, BESTHORN, A. 212, 331; HUGERSHOFF, B. 36, 3135). Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen einer wäßr. Lösung des Perbromids des Benzthiazolon-imids (S. 183) (HUG., B. 34, 3133; 36, 3135; vgl. HUN., Soc. 1926, 1397; Soc. 1930, 133). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 209–211° (HUG.), 210° (F., B.). Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (HUG.). —  $C_6H_4N_2BrS + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 261–263° (HUG., B. 34, 3134). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**6-Brom-benzthiazolon-2-[4-brom-anil] bezw. 6-Brom-2-[4-brom-anilino]-benzthiazol**  $C_{12}H_8N_2Br_2S = C_6H_4Br \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_4Br$  bezw.  $C_6H_4Br \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C:NH \cdot C_6H_4Br$ .



Zur Konstitution vgl. DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* 1929, 462. — B. Aus dem Perbromid des Benzthiazolon-anils (S. 183) beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (HUGERSHOFF, *B.* 36, 3129). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 195° (HUG.), 221° (DY., HUN., SOY.).

**3-Methyl-6(?)-brom-benzthiazolon-imid**  $C_8H_7N_2BrS = C_6H_4Br \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:NH. B.}$

Das Hydrobromid entsteht aus 3-Methyl-benzthiazolon-imid durch Einw. von Brom in Chloroform unter Kühlung (HARRIES, LOEWENSTEIN, *B.* 27, 865; vgl. HUGERSHOFF, *B.* 36, 3134; HUNTER, *Soc.* 1930, 140). — Nadeln. F: 106° (HA., LOE.). —  $C_8H_7N_2BrS + HBr$ . Krystalle (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol) (HA., LOE.; HUN.). F: 250° (Zers.) (HA., LOE.).

**6-Nitro-benzthiazolon**  $C_7H_5O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Oxy-Form. B. Man versetzt eine Suspension von  $O_2N \cdot \text{C}_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CO}$  Benzthiazolon in wenig Eisessig allmählich mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung und hält das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur (JACOBSON, KWAYSSER, *A.* 277, 239). — Krystalle (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. —  $NaC_7H_4O_2N_2S$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Alkalilaugen.

**6-Nitro-benzthiazolon-anil** bzw. **6-Nitro-2-anilino-benzthiazol**  $C_{12}H_9O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:N} \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:NH} \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Chlor-6-nitro-benzthiazol beim Erhitzen mit Anilin (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 12). — Gelbe Nadeln. F: 247°. Löst sich in Salzsäure und fällt hieraus auf Zusatz von Wasser wieder aus. — Chloroplatinat. Nadeln. Schwer löslich.

**3-Äthyl-6-nitro-benzthiazolon**  $C_9H_9O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . Zur Konstitution vgl. a. HUNTER, *Soc.* 1930, 145. — B. Aus dem Natriumsalz des 6-Nitro-benzthiazolons durch Einw. von Äthyljodid in Alkohol (JACOBSON, KWAYSSER, *A.* 277, 241). — Hellgelbe Nadeln. F: 205° (JA., KW.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (JA., KW.).

**3-Methyl-x.x-dinitro-benzthiazolon-imid**  $C_8H_5O_4N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:NH}$ . B. Aus 3-Methyl-benzthiazolon-imid beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 90–100° (HARRIES, LOEWENSTEIN, *B.* 27, 866; vgl. HUGERSHOFF, *B.* 36, 3134). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 250° (Zers.) (HA., LOE.).

**Benzthiazolthion** bzw. **2-Mercapto-benzthiazol**  $C_7H_7NS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CS}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{SH}$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von Phenyläsenöl (Bd. XII, S. 453) mit Schwefel auf 250–260° (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1402, 1405). Aus 2-Amino-thiophenol beim Versetzen mit Thiophosgen in Chloroform (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 447) oder beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 1789). Entsteht auch bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid (Ho.). Bei 5-stdg. Erhitzen von Azobenzol mit Schwefelkohlenstoff auf 260–270° (JA., FR., *B.* 24, 1403). Aus 2-Chlor-benzthiazol bei Einw. von Natriumhydrosulfid in Alkohol (Ho.). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus starkem Alkohol). F: 179° (Ho.), 174° (JA., FR.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalicarbonat-Lösungen und Alkalilaugen (Ho.; JA., FR.). — Die Lösung in Eisessig liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat Bis-[benzthiazolyl-(2)]-disulfid (S. 109) (Ho.; JA., FR.). Bei 2-stdg. Erhitzen mit starker Kalilauge im Rohr auf 190–200° und nachfolgender Oxydation entsteht 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid (JA., FR.). Beim Behandeln mit Methyljodid erhält man 2-Methylmercapto-benzthiazol (S. 109) (Ho.). Reagiert nicht mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid (JA., FR.). — Die alkoh. Lösung schmeckt intensiv bitter (Ho.). —  $C_7H_7NS_2 + HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag (JA., FR.).

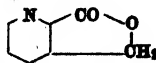
**3-Methyl-benzthiazolthion**  $C_8H_7NS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CS}^1$ . B. Entsteht neben Benzthiazol (S. 43) und anderen Produkten bei 12-stdg. Kochen von Dimethylanilin mit Schwefel (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 60). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 88–89° (M., KR.).  $Kp_{760}$ : 335° (M., KLOPFER, *B.* 31, 3165). Mit Wasserdampf flüchtig; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, ziemlich schwer in Äther und Schwefelkohlen-

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von MILLS, CLARK, ARSCHLIMANN, *Soc.* 123 [1923], 2362.

stoff, leicht in Chloroform und Benzol (M., K.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf höchstens  $80^\circ$  zu 3-Methyl-benzthiazoliumnitrat (S. 43) oxydiert (M., K.; M., K.). Ist sehr beständig gegen naszierenden Wasserstoff sowie gegen rauchende Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure bei  $200^\circ$  (M., K.). Beim Kochen mit Schwefel tritt Zerfall in Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Benzthiazol ein (M., K.). —  $2C_6H_7NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure) (M., K.).

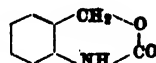
#### 4. 2'-Oxo-2'-5'-dihydro-[furano-3':4':2-3-pyridin]<sup>1)</sup>,

**Lacton der 3-Oxymethyl-picolinsäure**  $C_7H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Dichloracetyl-picolinsäure (Bd. XXII, S. 306) oder dem Lacton der 3-[ $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -oxy-vinyl]-picolinsäure (S. 199) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $165^\circ$  (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 353). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F:  $161^\circ$ . Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf  $150$ – $160^\circ$  3-Methyl-picolinsäure. Beim Lösen in Barytwasser entsteht das Bariumsalz der 3-Oxymethyl-picolinsäure (Bd. XXII, S. 217). —  $2C_7H_7O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Goldgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther sowie in Salzsäure.



## 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$ .

1. 2-Oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



2-Imino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin bzw. 2-Amino-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_8H_7ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ NH - C \cdot NH \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ N = C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, B. 27, 2415, 2420. — B. Aus [2-Oxymethyl-phenyl]-harnstoff beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad (SÖDERBAUM, WIDMAN, B. 22, 1669). — Schuppen (aus Benzol). F:  $160^\circ$  (S., W., B. 22, 1669). Sehr leicht löslich in verd. Säuren, fast unlöslich in kalter Kalilauge (S., W., B. 22, 1669). — Beim Erhitzen mit Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolin (S., W., B. 22, 2939). —  $C_8H_7ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Schuppen. F:  $179^\circ$  (S., W., B. 22, 1669). —  $2C_8H_7ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Krystalle. F:  $204$ – $205^\circ$  (Zers.) (S., W., B. 22, 1669).

2-Methylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin bzw. 2-Methylamino-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ NH - C \cdot N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ N = C \cdot NH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, B. 27, 2415, 2420. — B. Beim Erhitzen von 2-Amino-benzylalkohol mit Methylsenföl in Benzol und Kochen des (nicht näher beschriebenen) N-Methyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoffs mit Quecksilberoxyd in Alkohol (SÖDERBAUM, WIDMAN, B. 22, 2935, 2936). — Nadeln (aus Benzol). F:  $119$ – $120^\circ$  (S., W.). Sehr leicht löslich in Methanol, Chloroform, warmem Benzol und Aceton, löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Ligroin (S., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd-Eisessig auf dem Wasserbad 3-Methyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (S., B. 23, 2184). —  $C_9H_{10}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Prismen. F:  $185^\circ$  (S., W.). —  $2C_9H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln oder Tafeln. F:  $202$ – $203^\circ$  (Zers.) (S., W.).

2-Äthylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin bzw. 2-Äthylamino-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ NH - C \cdot N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ N = C \cdot NH \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, B. 27, 2415, 2420. — B. Beim Erhitzen von 2-Amino-benzylalkohol mit Äthylsenföl in Benzol und Kochen des (nicht näher beschriebenen) N-Äthyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoffs mit Quecksilberoxyd in Alkohol (SÖDERBAUM, WIDMAN, B. 22, 2936, 2937). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $94$ – $95^\circ$  (S., W.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin (S., W.). —  $C_{10}H_{12}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Schuppen. F:  $116$ – $118^\circ$  (S., W.). —  $2C_{10}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. F:  $205^\circ$  (Zers.) (S., W.).

2-Allylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin bzw. 2-Allylamino-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \backslash \quad / \\ NH - C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



$C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-O \\ \diagup \\ N=C-NH-CH_2-CH:CH_2 \end{array}$  Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, B. 27, 2415, 2420. — B. Aus (nicht näher beschriebenen) N-Allyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoff beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol (SÖDERBAUM, WIDMAN, B. 22, 2937). — Prismen (aus Alkohol). F: 77—78° (S., W.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (S., W.). —  $2C_{14}H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Blaßgelbe Nadeln. F: 169—171° (Zers.) (S., W.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

**2-Phenylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** bzw. **2-Anilino-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-O \\ \diagup \\ NH-C-N-C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-O \\ \diagup \\ N=C-NH-C_6H_5 \end{array}$  Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, B. 27, 2415, 2420. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (P., WEIL, B. 27, 44). — B. Aus N-Phenyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-harnstoff beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad (SÖDERBAUM, WIDMAN, B. 22, 1670). Aus N-Phenyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoff beim Kochen mit Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad (S., W., B. 22, 2938). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 145—146° (S., W.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromessigsäure 3-Phenyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (P., WEIL, B. 27, 44). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° entstehen Anilin und o-Toluidin (P., VAN.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure tritt Zersetzung unter Abscheidung eines viscosen Öls ein (P., VAN.). Bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid erhält man ein dickes Öl, das zwischen 230° und 280° unter Zersetzung siedet und mit alkoh. Kalilauge 2-Phenylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin regeneriert (P., VAN.). Liefert mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid Additionsverbindungen (s. u.) (P., VAN.). Bei 5-stdg. Kochen mit Anilin erhält man 3-Phenyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin und N.N'-Diphenyl-harnstoff (P., VAN.). —  $C_{14}H_{11}ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 102° (P., VAN.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $C_{14}H_{11}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 170—172° (S., W., B. 22, 2935). —  $2C_{14}H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen. F: 199° (Zers.) (S., W., B. 22, 2934). Sehr schwer löslich. — Verbindung mit Acetylchlorid  $C_{14}H_{11}ON_2 + C_2H_3OCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119° (P., VAN.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Regeneriert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 2-Phenylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin. — Verbindung mit Benzoylchlorid  $C_{14}H_{11}ON_2 + C_7H_5OCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117° (P., VAN.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

**2-Thion-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** bzw. **2-Mercapto-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_6H_5ONS = C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-O \\ \diagup \\ NH-CS \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-O \\ \diagup \\ N=C-SH \end{array}$  („Thiocumazon“). B. Aus 2-Aminobenzylalkohol in wenig Alkohol bei mehrstündigem Kochen mit Schwefelkohlenstoff (PAAL, LAUDENHEIMER, B. 26, 2979; P., COMMERELL, B. 27, 1867). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142° (Zers.) (P., LAU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig und Benzol, löslich in heißem Wasser und in verd. Natronlauge (P., LAU.); unlöslich in Mineralsäuren (P., Co.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol o-Toluidin (P., Co.). Beim Kochen mit Anilin erhält man 3-Phenyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin (P., Co.). —  $KC_6H_5ONS$ . Zerfließliche Blättchen (P., LAU.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

**2-Imino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin** bzw. **2-Amino-4.5-benzo-1.3-thiazin**  $C_6H_5N_2S = C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-S \\ \diagup \\ NH-C:NH \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2-S \\ \diagup \\ N=C-NH \end{array}$  B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzylrhodanid mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (CASSIRER, B. 26, 3029; vgl. GABRIEL, POSNER, B. 26, 1032). Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Aminobenzylchlorid mit Thioharnstoff auf 140—150° (GA., P.). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Chloroform). F: 137—138° (CA.), 136—137° (GA., P.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Säuren (CA., GA., P.). — Bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in siedendem Wasser erhält man das Bariumsalz der Verbindung  $C_6H_5O_2N_2S$  (s. u.) (GA., P.). Gibt beim Kochen mit Anilin 2-Phenylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin (S. 188) (GA., P.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 212° (GA.). —  $2C_6H_5N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 221—223° (Zers.) (GA., P.), 216—217° (CA.). — Pikrat  $C_6H_5N_2S + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 236° (Zers.) (GA., P.), 223° (CA.). Schwer löslich (GA., P.).

Verbindung  $C_6H_5O_2N_2S$ , vielleicht **6-Oxo-2-imino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin-1-dioxyd**  $C_6H_5 \begin{array}{c} CO \cdot SO_2 \\ \diagup \\ NH-C:NH \end{array}$  B. Das Bariumsalz entsteht aus der voran-



gehenden Verbindung bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in siedendem Wasser (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1034). — Die freie Verbindung konnte aus ihren Salzen nicht dargestellt werden. — Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Salzsäure (D: 1,07) auf dem Wasserbad unter Entwicklung von schwefliger Säure salzsaures Chinazolon-(2). Bei 2-stdg. Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° erhält man das Hydrojodid des 2-[ $\omega$ -Methyl-ureido]-benzaldehyds (Bd. XIV, S. 26). —  $AgC_6H_5O_2N_2S$ . Mikrokristallinischer Niederschlag. —  $Ba(C_6H_5O_2N_2S)_2$  (bei 100°). Nadeln (aus Wasser).

**2-Methylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiasin** bzw. **2-Methylamino-4.5-benzo-**

**1.3-thiasin**  $C_8H_{10}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH - C : N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C : NH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, *B.* **27**, 2415, 2420. — *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzylalkohol mit Methylsenfölen in Benzol und Erwärmen des (nicht näher beschriebenen) N-Methyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoffs mit Salzsäure (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **22**, 2935). — Nadeln (aus Methanol). F: 139° (S., W.). — Liefert bei der Oxydation mit sehr verdünnter Permanganat-Lösung bei 70° 3-Methyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (S., *B.* **23**, 2185). —  $C_8H_{10}N_2S + HCl + AuCl_3$ . Gelbbraune Nadeln. F: 151–153° (S., W.). —  $2C_8H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln. F: 195° (Zers.) (S., W.).

**2-Äthylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiasin** bzw. **2-Äthylamino-4.5-benzo-**

**1.3-thiasin**  $C_{10}H_{12}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH - C : N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C : NH \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, *B.* **27**, 2415, 2420. — *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzylalkohol mit Äthylsenfölen in Benzol und Erwärmen des (nicht näher beschriebenen) N-Äthyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoffs mit Salzsäure (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **22**, 2936). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (S., W.). — Bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung in der Wärme entsteht 3-Äthyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (S., *B.* **23**, 2186). —  $C_{10}H_{12}N_2S + HCl + AuCl_3$ . Braungelb; krystallinisch. F: 118° (S., W.). —  $2C_{10}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 208° (S., W.).

**2-Allylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiasin** bzw. **2-Allylamino-4.5-benzo-**

**1.3-thiasin**  $C_{11}H_{12}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH - C : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C : NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, VANVOLXEM, *B.* **27**, 2415, 2420. — *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-benzylalkohol mit Allylsenfölen in Benzol und Erwärmen des (nicht näher beschriebenen) N-Allyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoffs mit Salzsäure auf dem Wasserbad (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **22**, 1670). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90–91° (S., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol (S., W.).

**2-Phenylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiasin** bzw. **2-Anilino-4.5-benzo-**

**1.3-thiasin**  $C_{14}H_{12}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH - C : N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C : NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* In geringer Menge beim Schmelzen von salzsaurem 2-Amino-benzylchlorid mit Phenylthioharnstoff (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1033). Beim Erwärmen von N-Phenyl-N'-[2-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoff mit Salzsäure (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **22**, 1671; vgl. PAAL, VANVOLXEM, *B.* **27**, 2415, 2420). Aus 2-Imino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin (GA., P.) oder 2-Thion-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin (PAAL, COMMEREILL, *B.* **27**, 2432; vgl. PA., VAN., *B.* **27**, 2419) beim Kochen mit Anilin. — Nadeln (aus Aceton). F: 197° (PA., Co.; S., W.), 197–197,5° (GA., Po.). Unlöslich in siedender Kalilauge (S., W.). — Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol erhält man Anilin und o-Toluidin (PAAL, VANVOLXEM, *B.* **27**, 2426). Gibt mit Benzoylchlorid eine Additionsverbindung [Nadeln (aus Alkohol); F: 140°] (PAAL, VAN.). —  $C_{14}H_{12}N_2S + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 197° (Zers.) (S., W.), 196–197° (GA., Po.). —  $2C_{14}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegebe Tafeln. F: 219° (Zers.) (S., W.), 221° (GA., Po.).

**2-p-Tolylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiasin** bzw. **2-p-Toluidino-4.5-benzo-**

**1.3-thiasin**  $C_{15}H_{14}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH - C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C : NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus 2-Thion-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin beim Kochen mit p-Toluidin (PAAL, COMMEREILL, *B.* **27**, 2433). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, schwerer in Alkohol.

**2-Thion-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiasin** bzw. **2-Mercapto-4.5-benzo-1.3-thiasin**

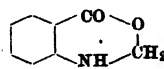
$C_8H_7NS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH - CS \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C : SH \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus 2-Amino-benzylalkohol und Schwefelkohlenstoff beim Kochen in alkoh. Kalilauge (PAAL, COMMEREILL, *B.* **27**, 2430). —

Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Destilliert nicht unzersetzt. Löslich in Eisessig und Essigester, mäßig löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin sowie in Alkalicarbonat-Lösungen und Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol o-Toluidin. Beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge erhält man das nachfolgende Methylderivat. Gibt beim Kochen mit Anilin 3-Phenyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Bd. XXIV, S. 122) und 2-Phenylimino-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin. —  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{NS}_2$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther + Ligroin). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{NS}_2$ . Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

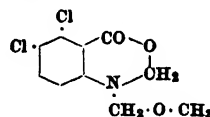
3-Methyl-2-thion-dihydro-4.5-benzo-1.3-thiazin oder 2-Methylmercapto-4.5-benzo-1.3-thiazin  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NS}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \end{array}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . B. Aus

der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (PAAL, COMMERELL, B. 27, 2431). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilösungen.

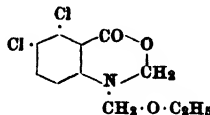
2. 6-Oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anthranilsäure-formalid  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VILLIGER, B. 42, 3534. — B. Bei der Einw. von 1 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Anthranilsäure in wäßriger oder ätherischer Suspension (BASF, D. R. P. 155628, 158090, 158346; C. 1904 II, 1444; 1905 I, 416, 704; Frdl. 7, 257; 8, 397, 396; vgl. a. LEONHARDT & Co., D. R. P. 117924; C. 1901 I, 486; Frdl. 6, 527; BASF, D. R. P. 132621; C. 1902 II, 315; Frdl. 6, 534). Gelbliche Krystalle. Schmilzt unscharf bei 145—150° (BASF, D. R. P. 155628, 158090). Leicht löslich in Aceton, schwer in siedendem Benzol und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Alkalilösungen und kalten verdünnten Säuren (BASF, D. R. P. 155628, 158090). Ist triboluminescent (BASF, D. R. P. 155628, 158090). — Bei der Einw. von Natriumsulfit bzw. Natriumdisulfit entsteht das neutrale bzw. saure Natriumsalz der  $\omega$ -Sulfo-methylanthranilsäure (Bd. XIV, S. 332) (BASF, D. R. P. 155628). Gibt bei der Einw. von Blausäure oder Cyaniden in wäßriger oder alkoholischer Lösung N-Cyanmethyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 349) (BASF, D. R. P. 158346).



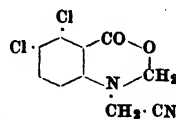
3-Methoxymethyl-3'.4'-dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, [5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$ , s. nebenstehende Formel. Vielleicht kommt dem unter den Umwandlungsprodukten der 5.6-Dichlor-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 368) aufgeführten [5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther diese Konstitution zu.



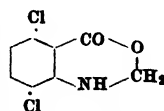
3-Äthoxymethyl-3'.4'-dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, [5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_2$ , s. nebenstehende Formel. Vielleicht kommt dem unter den Umwandlungsprodukten der 5.6-Dichlor-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 368) aufgeführten [5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther diese Konstitution zu.



3-Cyanmethyl-3'.4'-dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus [5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther (Bd. XIV, S. 368) bei Einw. von konz. Kaliumcyanid-Lösung bei Zimmertemperatur (VILLIGER, B. 42, 3545; BASF, D. R. P. 216749; C. 1910 I, 310; Frdl. 10, 341). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—173° (V.). Unlöslich in kalter Soda-Lösung (V.). — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak, Formaldehyd und 3.4-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 369) (V.; BASF). Bei der Einw. von Kaliumcyanid-Lösung entsteht 5.6-Dichlor-2-[bis-(cyanmethyl)-amino]-benzoesäure (Bd. XIV, S. 369) (V.; BASF).

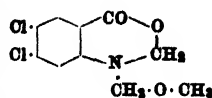


3.6'-Dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, [3.6-Dichlor-anthranilsäure]-formalid  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ , s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (VILLIGER, B. 42, 3540). — B. Aus 3.6-Dichlor-anthranilsäure und 30%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung beim Kochen in Methanol (V., B. 42, 3540). — Nadeln (aus Methanol). F: 159—161°. Schwer löslich in Methanol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser; unlöslich in kalten Alkalicarbonat-Lösungen. — Wird durch heiße Soda-Lösung oder Natronlauge in die Komponenten zerlegt. Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Kaliumcyanid-Lösung 3.6-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure (Bd. XIV, S. 368) (V.).

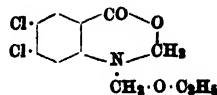


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**3-Methoxymethyl-4',5'-dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1',2':4,5-(1,3-oxazin)]<sup>1)</sup>**, [4,5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther  $C_{10}H_8O_2NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. Vielleicht kommt dem unter den Umwandlungsprodukten der 4,5-Dichlor-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 368) aufgeführten [4,5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther diese Konstitution zu.

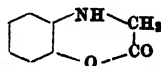


**3-Äthoxymethyl-4',5'-dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1',2':4,5-(1,3-oxazin)]<sup>1)</sup>**, [4,5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther  $C_{12}H_{10}O_2NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. Vielleicht kommt dem unter den Umwandlungsprodukten der 4,5-Dichlor-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 368) aufgeführten 4,5-Dichlor-anthranilsäure-diformalid-äthyläther diese Konstitution zu.



**3',4',5',6'-Tetrachlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1',2':4,5-(1,3-oxazin)]<sup>1)</sup>**, Tetrachloranthranilsäure-formalid  $C_6H_2O_2NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \text{CO-O} \\ | \\ \text{NH-CH}_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3,4,5,6-Tetrachlor-anthranilsäure bei der Einw. 30%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung in heißem Alkohol oder Wasser (VILLIGER, BLANGEY, B. 42, 3551; BASF, D. R. P. 220839; C. 1910 I, 1564; *Frdl.* 10, 337). — Blättchen (aus Aceton). F: 216° (V., BL.; BASF). Unlöslich in kalter Soda-Lösung (V., BL.; BASF). — Spaltet sich beim Behandeln mit heißer Soda-Lösung in die Komponenten (V., BL.). Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Kaliumcyanid-Lösung 3,4,5,6-Tetrachlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure (Bd. XIV, S. 369) (V., BL.; BASF).

**3. 2-Oxo-dihydro-[benzo-1,4-oxazin], 2-Oxo-phenmorpholin, Phenmorpholon-(2)**  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Oxy-anilinoessigsäure (Bd. XIII, S. 379) beim Erhitzen auf 100–105° (VATER, J. pr. [2] 29, 290). — Würfel (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. — Beim Kochen mit Wasser wird 2-Oxy-anilinoessigsäure regeneriert.



**4. 3-Oxo-dihydro-[benzo-1,4-oxazin], 3-Oxo-phenmorpholin, Phenmorpholon-(3)** bzw. **3-Oxy-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_8H_7O_3N$ , Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Form. B. Aus 2-Nitro-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 220) durch Reduktion mit Eisen in 25%iger wäßriger Essigsäure (THATE, J. pr. [2] 29, 178; WHEELER, BARNES, Am. 20, 559, 560) oder neben  $\alpha$ -Chlor-phenmorpholon-(3) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (TH., J. pr. [2] 29, 178; vgl. a. FRITZSCHE, J. pr. [2] 20, 288; TH., J. pr. [2] 25, 265; 29, 187, 191). Beim Kochen einer alkal. Lösung von 2-Chloracetamino-phenol (ASCHAN, B. 20, 1524). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser oder durch Sublimation). F: 169° (A.; WH., B.), 166° bis 167° (TH., J. pr. [2] 29, 179). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Chloroform; leicht löslich in Alkalilauge (TH., J. pr. [2] 29, 179; WH., B.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung bei 35° erhält man 2-Äthylamino-phenol und 2-Acetamino-phenol (LEES, SHEDDEN, Soc. 83, 754). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub ein gegen 200° siedendes Öl und andere, nicht näher untersuchte Produkte (DUPARC, B. 20, 1943). Liefert bei 2-tägigem Kochen in verd. Salzsäure  $\alpha$ -Chlor-phenmorpholon-(3) (TH., J. pr. [2] 25, 266). Beim Behandeln mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht das Kaliumsalz der 2-Amino-phenoxyessigsäure (TH., J. pr. [2] 29, 180). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 135° 4-Methyl-phenmorpholon-(3) (S. 191) (WH., B.). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 115–120° erhält man 3-Methoxy-[benzo-1,4-oxazin] (S. 109) (WH., B.). Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Äther 4-Acetyl-phenmorpholon-(3) (S. 191) (WH., B.). — Färbt sich beim Kochen mit Salpetersäure gelb (TH.). —  $NaC_8H_6O_2N$ . B. Aus Phenmorpholon-(3) bei Einw. von Natriummethylat-Lösung (WH., B.). Zersetzt sich bei Einw. von Wasser unter Rückbildung von Phenmorpholon-(3) (WH., B.). —  $AgC_8H_6O_2N$ . Graues Pulver (WH., B.).

**O-Alkylderivate der Isoform des Phenmorpholons-(8)**  $C_8H_7 \begin{smallmatrix} \text{N:C:O:R} \\ | \\ \text{O:CH}_3 \end{smallmatrix}$ , s. S. 109, 110.

**Phenmorpholon-(3)-isobutylimid** bzw. **3-Isobutylamino-[benzo-1,4-oxazin]**  $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH:C:N:CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3)_2 \\ | \\ \text{O:CH}_3 \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N:C:NH:CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3)_2 \\ | \\ \text{O:CH}_3 \end{smallmatrix}$  bzw.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

weitere desmotrope Form. *B.* Aus 3-Äthoxy-[benzo-1.4-oxazin] (S. 109) bei der Einw. von Isobutylamin (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 567). — Dickes Öl. —  $C_{12}H_{14}ON_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser oder Chloroform). *F*: 220–223°.

**Phenmorpholon-(3)-allylimid** bezw. **3-Allylamino-[benzo-1.4-oxazin]**  $C_{11}H_{13}ON_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw. weitere desmo-  
 trope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 567). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). *F*: 63°. —  $C_{11}H_{13}ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus Benzol + wenig Alkohol). *F*: 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Phenmorpholon-(3)-anil** bezw. **3-Anilino-[benzo-1.4-oxazin]**  $C_{14}H_{13}ON_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_5 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6H_5 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 3-Äthoxy-[benzo-1.4-oxazin] (S. 109) bei der Einw. von Anilin (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 566). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 126°. — Hydrochlorid. Prismen. *F*: 220–223° (Zers.). —  $C_{14}H_{13}ON_2 + HI$ . Tafeln (aus Wasser). *F*: 195–196°. — Nitrat. Tafeln (aus verd. Salpetersäure). *F*: 147°.

**Phenmorpholon-(3)-[3-chlor-anil]** bezw. **3-[3-Chlor-anilino]-[benzo-1.4-oxazin]**  
 $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_4Cl \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6H_4Cl \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw. weitere des-  
 motrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 566). — Tafeln (aus Benzol). *F*: 112–114°. —  $C_{14}H_{11}ON_2Cl + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). *F*: 205–207° (Zers.).

**Phenmorpholon-(3)-β-naphthylimid** bezw. **3-β-Naphthylamino-[benzo-1.4-oxazin]**  
 $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}H_7 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}H_7 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw. weitere desmotrope  
 Form. *B.* Aus 3-Isopropoxy-[benzo-1.4-oxazin] (S. 109) bei der Einw. von β-Naphthyl-  
 amin in Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 567). — Blättchen (aus Benzol). *F*: 154–155°.

**4-Methyl-phenmorpholon-(3)**  $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem Natrium-  
 salz des Phenmorpholons-(3) beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol auf 135° oder besser  
 aus freiem Phenmorpholon-(3) und Methyljodid beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung  
 im Rohr auf 135° (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 560). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 58–59°;  
*Kp*<sub>14</sub>: 156° (WZ., B.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilösungen (WZ., B.). — Bei der  
 elektrolitischen Reduktion in 60%iger Schwefelsäure erhält man 2-[Acetylmethylamino]-  
 phenol, 2-Methyläthylamino-phenol und 4-Methyl-phenmorpholin (S. 34) (LEES, SHEDDEN,  
*Soc.* 83, 756). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150–160° entsteht 2-Methylamino-  
 phenol (WZ., B.).

**4-Äthyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2H_5) \cdot \text{CO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Analog der  
 vorangehenden Verbindung (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 562). — Hellgelbes Öl. *Kp*<sub>14</sub>: 157°  
 bis 159°.

**4-Acetyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem  
 Silbersalz des Phenmorpholons-(3) bei der Einw. von Acetylchlorid in Äther (WHEELER,  
 BARNES, *Am.* 20, 565). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 77°.

**4-Benzoyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6H_5) \cdot \text{CO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem  
 Silbersalz des Phenmorpholons-(3) bei der Einw. von Benzoylchlorid in Benzol (WHEELER,  
 BARNES, *Am.* 20, 565). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 93°.

**x-Chlor-phenmorpholon-(3)**  $C_7H_5O_2NCl = C_6H_4Cl \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  bezw. desmotrope  
 Formen. *B.* Bei längerem Erwärmen von 2-Nitro-phenoxyessigsäure mit Zinnchlorür und  
 Salzsäure auf dem Wasserbad (THAT, *J. pr.* [2] 29, 183). Beim Erwärmen von 2-Nitro-  
 phenoxyessigsäure-äthylester mit Zinn und Salzsäure (DUPARC, *B.* 20, 1944). Bei 2-tägigem  
 Kochen von Phenmorpholon-(3) mit verd. Salzsäure (TH., *J. pr.* [2] 25, 266). — Nadeln  
 (aus Alkohol). *F*: 195° (Dv.), 197° (TH., *J. pr.* [2] 25, 266). Sublimiert unzersetzt bei 130°  
 (TH., *J. pr.* [2] 29, 184). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, Äther

und Benzol; löslich in Säuren und Alkalilauge (TH., *J. pr.* [2] 29, 184; DV.). — Beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Chlor-2-amino-phenoxyessigsäure (Bd. XIII, S. 385) (TH., *J. pr.* [2] 29, 184).

**3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-thiasin], 1-Thio-phenmorpholon-(3)** bzw. **3-Oxy-[benzo-1.4-thiasin]**  $C_8H_7ONS = C_6H_5 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{CH}_2 \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{CH}_2 \end{matrix}$  bzw. weitere

desmotrope Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (UNGER, *B.* 30, 608). — *B.* Bei der Reduktion von [2-Nitro-phenylthio]-essigsäure mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLAENDER, CHWALA, *M.* 28, 271). Aus 2-Amino-thiophenol beim Erwärmen mit Chloroessigsäure (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 1234; UNG., *B.* 30, 607; vgl. a. LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 10), beim Aufbewahren mit Chloroessigester (UNG., GRAFF, *B.* 30, 2393) oder besser durch Einw. von Bromessigsäure in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (UNG., *B.* 30, 608). Man reduziert 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Zinkstaub und Salzsäure, versetzt mit Natronlauge bis zur völligen Lösung des ausfallenden Zinkoxyds, erhitzt mit chloroessigsäurem Alkali und fällt mit Salzsäure (FRIEDL., A. 351, 413). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Chloroform). F: 176° (Ho.), 175–177° (FRIEDL., CHW.), 179° (UNG.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (UNG.; LANGL.). Leicht löslich in Alkalilauge und siedender konzentrierter Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in Ammoniak, Soda-Lösung und verd. Salzsäure (Ho.; FRIEDL., CHW.). — Gibt bei der Oxydation mit kalter Chromessigsäure eine bei 140–150° schmelzende Verbindung [Phenylhydrazon: gelbe Nadeln; F: 137°], die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst (UNG., GR.). Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver und Zinkstaub im Wasserstoffstrom etwas Indol (UNG., GR.), beim Erhitzen mit Kupferpulver allein bis auf 250° etwas Oxindol (LANGL.). Beim Kochen mit konz. Natronlauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers entsteht [2-Amino-phenylmercapto]-essigsäure (FRIEDL., A. 351, 413; vgl. UNG., GR., *B.* 30, 2393). Diese bildet sich auch beim Lösen in heißer konzentrierter Salzsäure oder in siedender 30%iger Schwefelsäure, geht aber beim Abkühlen oder beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder in das Ausgangsmaterial über (UNG., GR.).

**4-Benzoyl-1-thio-phenmorpholon-(3)**  $C_{15}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \begin{matrix} \text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 12). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 176–177°.

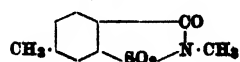
**6-Chlor-1-thio-phenmorpholon-(3)**  $C_8H_7ONClS$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt 6-Amino-1-thio-phenmorpholon-(3) mit Natriumnitrit und Salzsäure und zersetzt die entstandene Diazonium-Lösung durch Eintragen in kalte salzsaure Kupferchlorür-Lösung (FRIEDLAENDER, CHWALA, *M.* 28, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Beim Behandeln mit starker Natronlauge erhält man das Natriumsalz der nicht näher beschriebenen S-[4-Chlor-2-amino-phenyl]-thioglykolsäure.

**5. 3-Oxo-6-methyl- $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin, 6-Methyl- $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin**  $C_8H_7O_2N$ , Formel I.

**6-Methyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiasolon-1-dioxyd, 6-Methyl-saccharin** I.  $CH_3 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH} \end{matrix}$  II.  $CH_3 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \quad \text{NH} \end{matrix}$  *B.* Beim Erhitzen von 2-Sulfamid-p-toluylsäure auf 185–190° (BASF, D. R. P. 48583; *Frdl.* 2, 544; vgl. WEBER, *B.* 25, 1739). Aus 4-Methyl-benzonitril-sulfamid-(2) beim Kochen mit verd. Natronlauge und anschließenden Ansäuern (BASF, D. R. P. 48583). — Intensiv süßschmeckende Nadeln mit 0,5 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F: 249–250° (RANDALL, *Am.* 13, 270), 246° (BASF; WE.). Sublimierbar (WE.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser (BASF; WE.). 100 cm<sup>3</sup> Wasser lösen bei 15,5° 0,15 Tle. (RA., *Am.* 13, 269). — Gibt bei der Einw. einer alkal. Kaliumhypochlorit-Lösung bei 80° 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (WE.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure (RA., *Am.* 13, 258) oder bei wiederholtem Eindampfen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (WE.) entsteht das saure Ammoniumsalz der 4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2). Beim Kochen mit Wasser erhält man 4-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(2) (WE.). —  $AgC_8H_7O_2NS + 1,5H_2O$ . Krystalle (RA., *Am.* 13, 271). —  $Ba(C_8H_7O_2NS)_2 + 5H_2O$ . Löslich in Wasser (RA., *Am.* 13, 271).

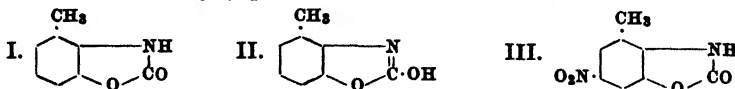
**2.6-Dimethyl-saccharin**  $C_8H_9O_2NS$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung bei Einw. von Methyljodid (WEBER, *B.* 25, 1738). — F: 153°.



**2-Äthyl-6-methyl-saccharin**  $C_{10}H_{11}O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-saccharin bei der Einw. von Äthyljodid bei 120–130° (WESER, *B.* 25, 1738). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther.

**6. 2-Oxo-4-methyl-benzoxazoln, 4-Methyl-benzoxazoln** bzw. **2-Oxy-4-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N$ , Formel I bzw. II. *B.* Man verfüttert Essigsäure-



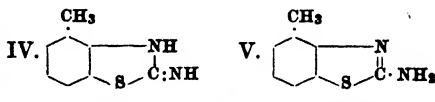
o-toluidid an Hunde, dunstet den erhaltenen Harn ein, extrahiert mit Alkohol und kocht das Alkohollösliche mit Salzsäure (JARRÉ, HILBERT, *H.* 12, 311). — Nadeln. *F.*: 158–159°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130–140° 2-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 589).

**6-Nitro-4-methyl-benzoxazoln**  $C_8H_6O_4N_2$ , Formel III. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 7-Nitro-5-methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (Syst. No. 4491).

**4-Methyl-benzthiazolon-imid** bzw.

**2-Amino-4-methyl-benzthiazolon**  $C_8H_7N_2S$ , Formel IV bzw. V. *B.* Aus jodwasserstoffsäurem

o-Tolyl-thiuret  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot S \cdot S$  (Syst. No. 4445) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (FROMM, SCHNEIDER, *A.* 348, 172). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 126,5°. — Oxydiert sich im feuchten Zustand an der Luft.

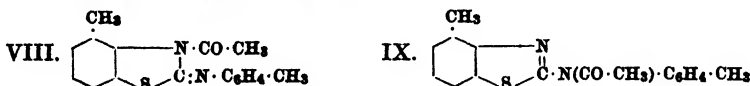


**4-Methyl-benzthiazolon-o-tolylimid** bzw. **2-o-Tolu-**

**idino-4-methyl-benzthiazol**

$C_{15}H_{14}N_2S$ , Formel VI bzw. VII.

Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HUGERSHOFF, *B.* 36, 3130). — *B.* Man behandelt N,N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff mit Brom in Chloroform, trägt das entstandene Bromierungsprodukt in schweflige Säure ein und versetzt mit Natronlauge (Hv., *B.* 36, 3129). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 136–137°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser sowie in Natronlauge. — Hydrochlorid. Nadeln. *F.*: 245–248°. Unlöslich in kaltem Wasser.



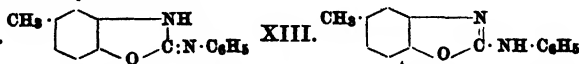
Acetylderivat  $C_{17}H_{16}ON_2S$ , Formel VIII oder IX. *B.* Aus der Verbindung  $C_{17}H_{16}ON_2Br_2S$  (Bd. XII, S. 811) beim Behandeln mit schwefliger Säure (HUGERSHOFF, *B.* 36, 3130). Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 4-Methyl-benzthiazolon-o-tolylimid (Hug.). — Krystallkrusten. *F.*: 77°.

**7. 2-Oxo-5-methyl-benzoxazoln, 5-Methyl-benzoxazoln** bzw. **2-Oxy-5-methyl-benzoxazoln**

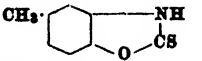
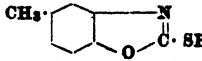
$C_9H_7O_2N$ , Formel X bzw. XI. *B.* Beim Erhitzen von [6-Oxy-3-methyl-phenyl]-urethan über den Schmelzpunkt (URSON, *Am.* 32, 17). Entsteht auch bei der Einw. von Phosgen auf 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Höchstes Farbw., D. R. P. 184689; *C.* 1907 II, 764; *Frdl.* 8, 614). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 128° (U.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (U.). — Liefert beim Nitrieren und nachfolgenden Verseifen mit Calciumhydroxyd oder Soda-Lösung 6-Nitro-3-amino-4-oxy-1-methyl-benzol (H. F.).

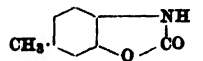
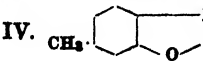
**5-Methyl-benzoxazoln-anil** bzw. **2-Anilino-5-methyl-benzoxazoln**

$C_{14}H_{11}ON_2$ , Formel XII bzw. XIII. *B.* Neben 5-Methyl-benzoxazolthion aus Benzol-azop-kresol (Bd. XVI, S. 136) beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 190–210° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3235). Aus 5-Methyl-benzoxazolthion beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol auf 180° (J., SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 205–206°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Pikrat  $C_{14}H_{11}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol). *F.*: 216–217°. Schwer löslich in Alkohol.

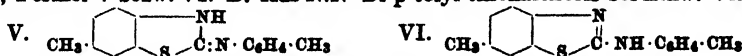


Acetylderivat  $C_{12}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \cdot C : N \cdot C_6H_5$ , oder  $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \cdot C : N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (JACOBSON, SCHENKE, B. 22, 3237). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°.

**5-Methyl-benzoxasolthion** bzw. **2-Mercapto-5-methyl-benzoxazol** I.  II.   
 $C_8H_7ONS$ , Formel I bzw. II. B. Neben 5-Methyl-benzoxazol-anil aus Benzolazo-p-kresol (Bd. XVI, S. 136) beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 190—210° (JACOBSON, SCHENKE, B. 22, 3235). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216—217°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, heißem Eisessig und heißem Benzol. — Beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol auf 180° entsteht 5-Methyl-benzoxazol-anil.

**8. 2-Oxo-6-methyl-benzoxazolin, 6-Methyl-benzoxazol** III.  IV.   
bzw. **2-Oxy-6-methyl-benzoxazol**  $C_8H_7O_2N$ , Formel III bzw. IV.

**6-Methyl-benzthiasolon-p-tolyimid** bzw. **2-p-Toluidino-6-methyl-benzthiasol**  $C_{15}H_{14}N_2S$ , Formel V bzw. VI. B. Aus N,N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff bei Einw. von Brom in



Chloroform und Behandeln des entstandenen Bromierungsprodukts mit Disulfit (HUGER-SHOFF, B. 36, 3131). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Ligroin.

Acetylderivat  $C_{12}H_{14}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} \cdot C : N \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$ , oder  $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} \cdot C : N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit Acetanhydrid (HUGER-SHOFF, B. 36, 3131). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und in Natronlauge.

### 3. Oxo-Verbindungen $C_9H_9O_2N$ .

1. **5-Oxo-3-phenyl-isoxazolidin, 3-Phenyl-isoxazolidon-(5)**  $C_9H_9O_2N =$   
 $H_2C-CH \cdot C_6H_5$   
 $OC \cdot O \cdot NH$

**2-Oxy-3-phenyl-isoxazolidon-(5)**  $C_9H_9O_2N =$   $H_2C-CH \cdot C_6H_5$   
 $OC \cdot O \cdot N \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -[Nitrosohydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. XVI, S. 682) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen in Benzol (POSNER, B. 39, 3524). — Hellgelbes Krystallpulver (aus verd. Methanol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Soda-Lösung, unlöslich in verd. Säuren. — Beim Kochen mit Säuren oder Alkalilaugen bildet sich Zimtsäure. Bei der Einw. von Dimethylsulfat in kalter Natronlauge entsteht 2-Methoxy-3-phenyl-isoxazolidon-(5). Beim Behandeln mit Acetanhydrid erhält man eine Verbindung  $C_{12}H_{11}O_4$  (s. u.) und eine bei 148—149° schmelzende Verbindung.

Verbindung  $C_9H_9O_4$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (POSNER, B. 39, 3529). — B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Po.). — Hellgelbes Pulver oder Spieße (aus Alkohol). F: 138—139°.

**2-Methoxy-3-phenyl-isoxazolidon-(5)**  $C_{10}H_{11}O_2N =$   $H_2C-CH \cdot C_6H_5$   
 $OC \cdot O \cdot N \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -[O-Methyl-hydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. XV, S. 55) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung und Erwärmen der entstandenen N-Nitrosoverbindung mit Benzol (POSNER, B. 39, 3526). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2-Oxy-3-phenyl-isoxazolidon-(5) in kalter verdünnter Natronlauge (P.). — Prismen (aus Benzol). F: 128°. Ziemlich schwer löslich in Methanol, Äther und Benzol in der Kälte, leicht in der Wärme, unlöslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkalilaugen, Soda-Lösung und Ammoniak. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Zimtsäure und Hydroxylamin.

**2-Äthoxy-3-phenyl-isoxazolidon-(5)**  $C_{11}H_{13}O_2N =$   $H_2C-CH \cdot C_6H_5$   
 $OC \cdot O \cdot N \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -[O-Äthyl-hydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. XV, S. 55) über die N-Nitrosoverbindung analog der vorangehenden Verbindung (POSNER, B. 39, 3527). — Schuppen (aus Benzol). F: 109°. Unlöslich in Alkalilaugen und Soda-Lösung.



2. **2-Oxo-5-phenyl-oxasolidin, 5-Phenyl-oxasolidon-(2)**  $C_8H_8O_2N =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$$

**5-Phenyl-thiasolidon-(2)-anil** bzw. **2-Anilino-5-phenyl-4<sup>1</sup>-thiasolin**  $C_{11}H_{14}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 bzw. 
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 *B.* Aus N-Phenyl-N'-[β-oxo-β-phenyl-äthyl]-thioharnstoff (Bd. XIII, S. 629) bei 8–10-stdg. Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (KOLSHORN, *B.* 37, 2485). — Blättchen oder Sterne (aus Alkohol). F: 113,5–115°. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat  $C_{11}H_{14}N_2S + C_6H_5O_2N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 164–165°.

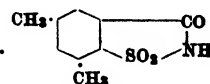
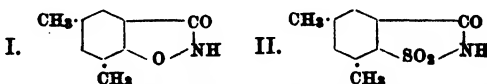
3. **3-Oxo-2-methyl-phenmorpholin, 2-Methyl-phenmorpholon-(3)**  $C_8H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure beim Kochen mit Eisenpulver und Eisessig (BISCHOFF, *B.* 33, 930) oder aus ihrem Äthylester bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Br., *B.* 33, 1593). — Nadeln (aus 40%igem Alkohol). F: 143–144°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkaliläugen, löslich in konz. Säuren.

**2-Methyl-1-thio-phenmorpholon-(3)**  $C_8H_8ONS = C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NH \cdot CO \\ \searrow S - CH \cdot CH_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Brom-propionsäure und 2-Amino-thiophenol beim Erhitzen bis auf 150° (UNGER, GRAFF, *B.* 30, 2395). Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und 2-Amino-thiophenol beim Kochen mit Eisessig in Gegenwart von etwas Salzsäure (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 14). — Nadeln (aus Ligroin, Alkohol oder Eisessig). F: 128° (U., G.), 130° (L.). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser (L.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Oxydationsmitteln eine rote, mit festem Kaliumnitrat eine blaugrüne Färbung (L.).

4. **2-Oxo-3-methyl-phenmorpholin, 3-Methyl-phenmorpholon-(2)**  $C_8H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und 2-Amino-phenol beim Erhitzen mit Natriumsulfid auf 115–120° (BISCHOFF, *B.* 30, 2927). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (Doss bei Br.). F: 109–111° (Br.). Kp.: 122–135° (Br.). Leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und heißem Eisessig, schwer in Ligroin; leicht löslich in heißen Mineralsäuren und Alkaliläugen.

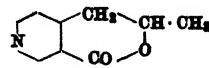
5. **3-Oxo-5,7-dimethyl-α,β-benzisoxazolín, 5,7-Dimethyl-α,β-benzisoxazolón**  $C_8H_{10}O_2N$ , Formel I.

**5,7-Dimethyl-α,β-benzisothiazolón-1-dioxyd, 5,7-Dimethyl-saccharín**  $C_8H_{10}O_2NS$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. HALL, REMSEN, *Am.* 2, 133; R., BROWN, *Am.* 3, 216. — *B.* Neben wenig 4-Sulfamid-mesitylensäure (Bd. XI, S. 401) aus Mesitylen-eso-sulfonsäure-amid (Bd. XI, S. 136) beim Kochen mit Dichromatschwefelsäure (H., R., *B.* 10, 1040; *Am.* 2, 131; R., BR.; JACOBSEN, *A.* 206, 168). Entsteht auch neben 4-Sulfamid-mesitylensäure und 7-Methyl-saccharin-carbonsäure-(5) (S. 345) bei der Oxydation von Mesitylen-eso-sulfonsäure-amid mit alkal. Permanganat-Lösung bei 50–60° und anschließendem Versetzen mit Salzsäure (JAC., *A.* 206, 175; H., R.). Aus dem Kaliumsalz der 3,5-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 401) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Ammoniak (R., B., *Am.* 3, 219). — Nadeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Wasser). F: 263° (korr.) (JAC., *A.* 206, 168), 262° (korr.) (H., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem Chloroform; löslich in Soda-Lösung (H., R.; JAC., *A.* 206, 168). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht 7-Methyl-saccharin-carbonsäure-(5) (JAC., *A.* 206, 160; H., R.). Liefert beim Kochen der wäßr. Lösung mit Carbonaten die entsprechenden Salze der 2-Sulfamid-mesitylensäure (Bd. XI, S. 401) (H., R.; vgl. JAC., *A.* 206, 169). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° oder beigelindem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man Mesitylensäure (H., R., *B.* 10, 1042; *Am.* 2, 140; JAC., *A.* 206, 169, 172). Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd erhält man neben Mesitylensäure 1,3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4)-amid (JAC., *A.* 206, 173). —  $AgC_8H_8O_2NS$  (H., R., *Am.* 2, 135).





6. **2'-Oxo-6'-methyl-5',6'-dihydro-[(1,2-pyrano)-3',4':3,4'-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 4-[β-Oxy-propyl]-nicotinsäure**  $C_8H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Lacton der 4-[β-Oxy-γ-pentenyl]-nicotinsäure (S. 211) aus 4-Methyl-nicotinsäure bei 10-stdg. Erhitzen mit Acetaldehyd oder Paraldehyd und Wasser im Rohr auf 140–150° (KOENIGS, *B.* 24, 4339). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe Warzen. Färbt sich gegen 240° dunkel und ist bis 278° noch nicht geschmolzen. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 143–144°.



#### 4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}O_2N$ .

1. **5-Oxo-3-p-tolyl-isoxazolidin, 3-p-Tolyl-isoxazolidon-(5)**  $C_{10}H_{11}O_2N =$   
 $H_2C-CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   
 $OC \cdot O \cdot NH$

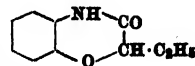
**2-Oxy-3-p-tolyl-isoxazolidon-(5)**  $C_{10}H_{11}O_2N =$   
 $H_2C-CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   
 $OC \cdot O \cdot N \cdot OH$  *B.* Beim Erwärmen von β-[Nitrosohydroxylamino]-β-p-tolyl-propionsäure (Bd. XVI, S. 682) in Benzol (POSNER, OPPERMANN, *B.* 39, 3709). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroin; löslich in Alkalilaugen. — Zerfällt beim Kochen mit Säuren unter Bildung von 4-Methyl-zimtsäure. Gibt bei der Einw. von Dimethylsulfat in kalter Natronlauge 2-Methoxy-3-p-tolyl-isoxazolidon-(5).

**2-Methoxy-3-p-tolyl-isoxazolidon-(5)**  $C_{11}H_{13}O_2N =$   
 $H_2C-CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   
 $OC \cdot O \cdot N \cdot O \cdot CH_3$  *B.* Aus β-[N-Nitroso-O-methyl-hydroxylamino]-β-p-tolyl-propionsäure (Bd. XV, S. 56) beim Erwärmen in Benzol (POSNER, OPPERMANN, *B.* 39, 3710). Aus 2-Oxy-3-p-tolyl-isoxazolidon-(5) bei der Einw. von Dimethylsulfat und kalter Natronlauge (P., O.). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin; unlöslich in Alkalilaugen.

2. **Derivat von 2-Oxo-6-phenyl-tetrahydro-1,3-oxazin**  $C_{10}H_{11}O_2N =$   
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot NH$   
 $C_6H_5 \cdot HC-O-CO$  *oder von 2-Oxo-5-benzyl-oxazolidin, 5-Benzyl-oxazolidon-(2)*  $C_{10}H_{11}O_2N =$   
 $H_2C-NH$   
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot CO$

**2-Phenylimino-6-phenyl-tetrahydro-1,3-thiasin**  $C_{16}H_{16}N_2S =$   
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot NH$   
 $C_6H_5 \cdot HC-S-C:N \cdot C_6H_5$  *bezw. 2-Anilino-6-phenyl-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1,3-thiasin*  $C_{16}H_{16}N_2S =$   
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$   
 $C_6H_5 \cdot HC-S-C \cdot NH \cdot C_6H_5$  *oder 5-Benzyl-thiasolidon-(2)-anil*  $C_{16}H_{16}N_2S =$   
 $H_2C-NH$   
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC-S-C:N \cdot C_6H_5$  *bezw. 2-Anilino-5-benzyl-Δ<sup>2</sup>-thiasolin*  $C_{16}H_{16}N_2S =$   
 $H_2C-N$   
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC-S-C \cdot NH \cdot C_6H_5$  *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von N-Phenyl-N'-cinnamyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (POSNER, *B.* 26, 1860). — Prismen (aus Isoamylalkohol). F: 205°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. —  $2C_{16}H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelber Niederschlag. F: 182° (Zers.). — Pikrat  $C_{16}H_{16}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200°.

3. **3-Oxo-2-äthyl-phenmorpholin, 2-Äthyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.



**x-Chlor-2-äthyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl-NH \cdot CO$  *bezw. des-*  
 $O-CH \cdot C_2H_5$  *desmotrope Formen.* *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von α-[2-Nitro-phenoxy]-buttersäure-äthylester mit Zinkstaub und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 33, 1594). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144–146°.

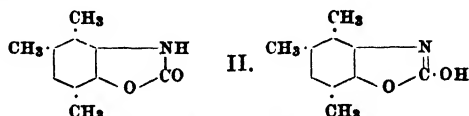
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

**2-Äthyl-1-thio-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_{11}ONS = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CH} \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäure bei Einw. von 2-Amino-thiophenol (UNGER, GRAFF, *B.* 30, 2395). Beim Kochen von 2-Amino-thiophenol mit überschüssigem  $\alpha$ -Brom-buttersäureester in Eisessig und etwas Salzsäure (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 14). — Prismen (aus Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 105° bis 106° (U., G.), 109° (L.). Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther (L.; U., G.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure, Kaliumchlorat oder Ferrichlorid eine rote, mit festem Kaliumnitrat eine dunkelgrüne Färbung (L.).

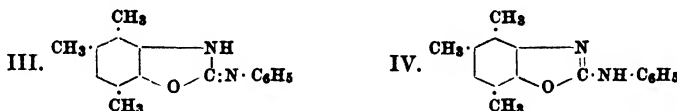
**4. 3-Oxo-2,2-dimethyl-phenmorpholin, 2,2-Dimethyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* Aus  $\alpha$ -[2-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure bei der Einw. von Eisenpulver und Essigsäure (BISCHOFF, *B.* 33, 935). — Blättchen (aus Äther). F: 161,5°.

**2,2-Dimethyl-1-thio-phenmorpholon-(3)**  $C_{10}H_{11}ONS = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester mit 1 Mol 2-Amino-thiophenol und 2 Mol alkoh. Kalilauge (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 17). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Oxydationsmitteln keine Farbreaktion.

**5. 2-Oxo-4,5,7-trimethyl-benzoxazolin, 4,5,7-Trimethyl-benzoxazol** bzw. **2-Oxy-4,5,7-trimethyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}O_2N$ , Formel I bzw. II.

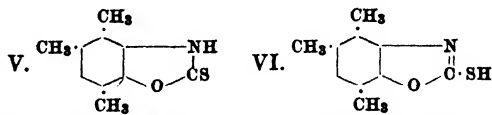


**4,5,7-Trimethyl-benzoxazol-anil** bzw. **2-Anilino-4,5,7-trimethyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{16}ON_2$ , Formel III bzw. IV. *B.* Neben 4,5,7-Trimethyl-benzoxazolthion beim Erhitzen



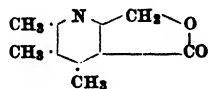
von 6-Benzolazo-5-oxy-1,2,4-trimethyl-benzol (Bd. XVI, S. 147) mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 190—210° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3238). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Chloroform). F: 145°. — Pikrat  $C_{16}H_{16}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 197° bis 198°. Schwer löslich in Alkohol.

**4,5,7-Trimethyl-benzoxazolthion** bzw. **2-Mercapto-4,5,7-trimethyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}ONS$ , Formel V bzw. VI. *B.* Siehe bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus verd. Alkohol).



F: 252—253° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3238). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Eisessig. — Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Jod in Alkohol Bis-[4,5,7-trimethyl-benzoxazolyl-(2)]-disulfid (S. 113).

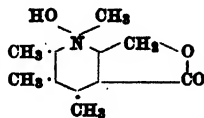
**6. 5'-Oxo-4,5,6-trimethyl-2',5'-dihydro-[furano-3',4':2,3-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 4,5,6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure**  $C_{10}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (WOLFF, GABLER, HEYL, *A.* 322, 366). — *B.* In geringer Menge bei Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\gamma$ -oxo- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl-butyl]-butyrolacton (Bd. XVII, S. 557) (W., SCHIMPF, *A.* 315, 165). Beim Kochen des Oxims des  $\beta$ -[2,4-Dioxo-tetrahydrofuryl-(3)]- $\beta$ -[2-oxo-4-acetonyl-2,5-dihydro-furyl-(3)]-propan (Bd. XIX, S. 195) mit 20%iger Salzsäure (W., SCH., *A.* 315, 170). Aus 1-Oxy-5'-oxo-4,4,6-trimethyl-1,4,2',5'-tetrahydro-[furano-3',4':2,3-pyridin] (S. 168) beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure oder beim Aufbewahren mit kalter konzentrierter Salzsäure (W., G., H., *A.* 322, 365; W., SCH., *A.* 315, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (W., SCH.). Mit Wasserdampf flüchtig (W., SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; löst sich in verd. Säuren und wird hieraus durch Soda-Lösung oder Ammoniak wieder gefällt (W., SCH.). — Beim Erwärmen mit Soda-Lösung oder Natron-



<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

lauge sowie beim Kochen mit Barytwasser entsteht 4.5.6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure (W., G., H.). Die Lösung der Base in verd. Salzsäure oder Chloroform gibt bei der Einw. von Brom eine zinnoberrote Additionsverbindung, die an der Luft oder beim Schütteln mit Wasser das Brom abgibt und das Ausgangsmaterial regeneriert (W., G., H.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf  $100^\circ$  5'-Oxo-4.5.6-trimethyl-2'.5'-dihydro-[furan-3'.4':2.3-pyridin]-jodmethylat (s. u.) (W., G., H.). — Hydrochlorid. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (W., G., H.). Zerfällt bei  $220^\circ$  oder beim Lösen in Wasser in die Komponenten. —  $2C_{10}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbrote Prismen. Zerfällt in wäßr. Lösung teilweise in die Komponenten (W., G., H.). — Pikrat  $C_{10}H_{11}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $169^\circ$  (W., G., H.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

**Hydroxymethylat**  $C_{11}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Jodid (s. u.) entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid beim Erhitzen auf  $100^\circ$  (WOLFF, GABLER, HEYL, A. 322, 368). — Die wäßr. Lösung des Jodids gibt beim Behandeln mit Silberoxyd, Natronlauge oder Kaliumcarbonat in der Kälte die freie Base, die bei  $0^\circ$  nach kurzer Zeit, bei Zimmertemperatur sofort in das Anhydrid des 4.5.6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure-hydroxymethylats (Bd. XXII, S. 224) übergeht. Das Jodid zerfällt beim Erhitzen auf  $180$ – $240^\circ$  in Methyljodid und 5'-Oxo-4.5.6-trimethyl-2'.5'-dihydro-[furan-3'.4':2.3-pyridin] (S. 197) (W., G., H.). — Jodid  $C_{11}H_{14}O_2N \cdot I$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). F:  $116$ – $120^\circ$  (W., G., H.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat  $2C_{11}H_{14}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotgelbe Prismen (aus Salzsäure). F:  $235^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser.



## 5. 6-Oxo-2-methyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholin, 2-Methyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholon-(6) $C_{15}H_{17}O_2N = O < \frac{CO-CH(C_6H_5)}{C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2} > NH$ .

**2.4-Dimethyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholon-(6)**  $C_{14}H_{19}O_2N = O < \frac{CO-CH(C_6H_5)}{C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2} > N \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxo-2.4.4-trimethyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholiniumbromid beim Erhitzen auf  $200^\circ$  (FOURNEAU, Bl. [4] 3, 407, 1145). Bei der Vakuumdestillation der Verbindung  $C_{15}H_{17}O_2N$  (s. u.) (F.). — Krystalle (aus Petroläther). F:  $65^\circ$  (F., Bl. [4] 3, 407). Kp<sub>15</sub>:  $187^\circ$ ; Kp<sub>33</sub>:  $210^\circ$  (F., Bl. [4] 3, 407, 1145). — Chloraurat. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca.  $98^\circ$  (F., Bl. [4] 3, 1145). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F:  $138^\circ$  (F., Bl. [4] 3, 1145). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

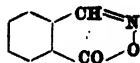
**6-Oxo-2.4.4-trimethyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholiniumhydroxyd**  $C_{15}H_{19}O_2N = O < \frac{CO-CH(C_6H_5)}{C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2} > N(CH_3) \cdot OH$ . — Bromid  $C_{15}H_{19}O_2N \cdot Br$ . B. Beim Erhitzen von Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol (Bd. IV, S. 294) mit Phenylbromessigsäure-äthylester auf dem Wasserbad (FOURNEAU, Bl. [4] 3, 1143). Entsteht aus dem [Methyl-dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol-ester der Phenylbromessigsäure (Bd. IX, S. 452) beim Erhitzen auf  $100^\circ$  (F.). Krystalle (aus Alkohol). F:  $195^\circ$ . Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aceton. Zerfällt beim Erhitzen auf  $200^\circ$  in Methylbromid und 2.4-Dimethyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholon-(6). Gibt mit Silberoxyd in wäßr. Suspension eine gegen Lackmus neutral reagierende Verbindung  $C_{15}H_{19}O_2N$  (s. u.).

**Verbindung**  $C_{15}H_{17}O_2N$ . B. Aus 6-Oxo-2.4.4-trimethyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholiniumbromid beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Suspension (FOURNEAU, Bl. [4] 3, 1144). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F:  $163^\circ$ . Löslich in Wasser und Chloroform. Reagiert gegen Lackmus neutral. — Zerfällt bei der Vakuumdestillation in Methanol und 2.4-Dimethyl-2-äthyl-5-phenyl-morpholon-(6). Beim Erhitzen mit Alkalilauge entstehen (nicht näher beschriebene)  $\alpha$ -Dimethylamino-phenylessigsäure und  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-äthylenoxyd (Bd. XVII, S. 13). Regeneriert mit Bromwasserstoff die Ausgangsverbindung.

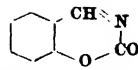
## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_8H_9O_2N$ .

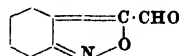
**1. 6-Oxo-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-phthalaldehydsäureoxazin**  $C_8H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer Lösung von Phthalaldehydsäure in 80%igem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin (ALLENBORFF, B. 24, 2347). — Krystalle (aus Benzol). — Geht bei raschem Erhitzen auf  $120^\circ$  in Phthalimid, bei allmählichem Erhitzen in 2-Cyan-benzoessäure über (A.; vgl. HOOGHEWERFF, VAN DORP, R. 11, 90).



2. **2-Oxo-5,6-benzo-1,3-oxazin**, Cumarazon  $C_9H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation der aus Salicylaldehyd und Formamid erhältlichen Verbindung  $C_9H_7O_2N$  (Salicylal-formamid bzw. Oxy-cumarazin; Bd. VIII, S. 47) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (CEBRIAN, B. 31, 1603). Entsteht in gleicher Weise aus der aus Salicylaldehyd und Acetamid erhältlichen Verbindung  $C_9H_7O_2N$  (Salicylal-acetamid bzw. Oxy-methylcumarazin; Bd. VIII, S. 47) (C., B. 31, 1600). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb  $70^\circ$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser das Bariumsalz der Salicylal-carbaminsäure (Bd. VIII, S. 47).

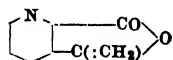


3. **3-Formyl- $\beta,\gamma$ -benzisoxazol, Anthranil-aldehyd-(3)**, Anthroxan-aldehyd-(3)  $C_8H_5O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus  $\beta$ -[2-Nitro-phenyl]-glycidsäure (Bd. XVIII, S. 303) beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbad (SCHILLINGER, WLEÜGEL, B. 16, 2222, 2223). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F:  $72,5^\circ$  (SCH., W.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzerlegt (SCH., W.). Mit Wasserdampf leicht flüchtig (SCH., W.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin (SCH., W.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Anthroxansäure (S. 319) (SCH., W.). Gibt beim Diazotieren ein Diazoniumsalz, das in alkal. Lösung mit  $\alpha$ -Naphthol kuppelt (BAMBERGER, B. 42, 1711). Reagiert lebhaft mit Ammoniak unter Abscheidung eines Öles, das allmählich in einen flockigen Niederschlag übergeht (SCH., W.). Leicht löslich in konz. Natriumdisulfit-Lösung (SCH., W.). Liefert mit Anilin bei etwa  $40^\circ$  schmelzende Krystalle (SCH., W.). — Die Krystalle des Anthranil-aldehyds-(3) besitzen einen stechenden Geruch; der beim Erwärmen mit Wasser entstehende Dampf reizt stark zum Niesen (SCH., W.; B.). — Färbt fuchsin-schweflige Säure intensiv rot (SCH., W.). Die Lösung in sehr verdünntem wäßrigem Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Zinkstaub bei gelindem Erwärmen intensiv rotviolett (SCH., W.).



Oxim  $C_8H_5O_2N_2 = C_8H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH:N\cdot OH) \diagdown \\ N \end{smallmatrix} O$ . B. Aus Anthranil-aldehyd-(3) und salzsaurem Hydroxylamin in heißem Wasser (HELLER, TISCHNER, B. 42, 4563). Beim allmählichen Eintragen einer mit Natriumnitrit versetzten alkalischen Lösung von Anthranil-essigsäure-(3) (S. 324) in verd. Schwefelsäure (H., T., B. 42, 4562). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $172-173^\circ$  unter Rotfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin; beim Kochen der Lösungen findet geringe Zersetzung statt; leicht löslich in Alkalilaugen, schwerer in Soda-Lösung mit blaßgrüner Farbe. Löslich in siedender konzentrierter Salzsäure unter Rotviolett-färbung und Abspaltung von Hydroxylamin.

4. **2'-Oxo-5'-methylen-2',5'-dihydro-[furano-3',4':2,3-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 3-[ $\alpha$ -Oxy-vinyl]-picolinsäure**  $C_8H_5O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



**2'-Oxo-5'-dichlormethylen-2',5'-dihydro-[furano-3',4':2,3-pyridin]**, Lacton der **3-[ $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -oxy-vinyl]-picolinsäure**  $C_8H_3O_2NCl_2 = NC_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ C(CCl_2) \end{smallmatrix} O$ . B. Beim Erwärmen von 3-Dichloracetyl-picolinsäure mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 351). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F:  $135-136^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 3-Dichloracetyl-picolinsäure zurück. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $165^\circ$  entsteht das Lacton der 3-Oxymethyl-picolinsäure (S. 186).

## 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$ .

1. **4-Oxo-3-phenyl-isoxazolin, 3-Phenyl-isoxazolon-(4)**  $C_9H_7O_2N = OC-C_6H_5$ ,  
 $H_2C \cdot O \cdot N$

**3-Phenyl-isoxazolon-(4)-imid** bzw. **4-Amino-3-phenyl-isoxazol**  $C_9H_7ON_2 = HN:C-C_6H_5$  bzw.  $H_2N \cdot C-C_6H_5$ ,  
 $H_2C \cdot O \cdot N$  bzw.  $HC \cdot O \cdot N$ . B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-3-phenyl-isoxazol (S. 56) mit Aluminiumamalgam in Äther oder mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (WIELAND, A. 228, 246, 247). — Gelbes Öl von unangenehmem Geruch.  $Kp_{12}$ :  $179^\circ$ . Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zer-

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1-3.

setzt sich beim Aufbewahren unter Rotfärbung. — Hydrochlorid. Pulver. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in seine Komponenten. — Chloroplatinat. Gelbbraune, würfelförmige Krystalle. — Oxalat. Krystalle.

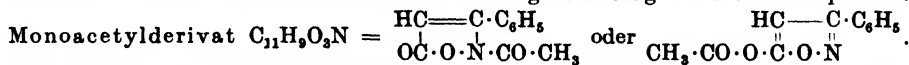
**3-Phenyl-isoxazol-(4)-acetimid** bzw. **4-Acetamino-3-phenyl-isoxazol**  
 $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N : C \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ C \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus 3-Phenyl-isoxazol-(4)-imid und Acetanhydrid (WIELAND, A. 328, 247). — Nadeln (aus Benzol + wenig Petroläther). F: 128—129°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**2. 5-Oxo-3-phenyl-isoxazolin, 3-Phenyl-isoxazol-(5)** bzw. **5-Oxy-3-phenyl-isoxazol**  $C_9H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C \\ \parallel \\ OC \cdot O \cdot N \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  bzw.  $\begin{array}{c} HC \\ \parallel \\ OC \cdot O \cdot NH \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  bzw.

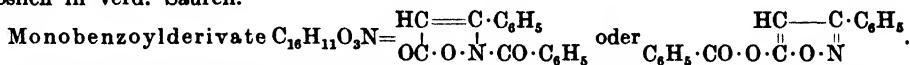
$HO \cdot \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ C \cdot O \cdot N \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol (POSNER, B. 36, 4310)

und Phenol (HANTZSCH, B. 24, 502; TINGLE, Am. 24, 56) bestimmt. — B. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Phenylpropionsäure-äthylester (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1281; Bl. [4] 1, 1080, 1092; vgl. RÜHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 75, 957; R., STAPLETON, Soc. 77, 247), Phenylpropionsäure-amid oder  $\beta$ -Äthoxy-zimtsäure-äthylester (M., L., C. r. 144, 1281; Bl. [4] 1, 1092, 1093). Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzoylessigester in wäßrig-alkoholischer Lösung (HANTZSCH, B. 24, 502) oder in siedendem Eisessig (CLAISEN, ZEDER, B. 24, 141). Beim Stehenlassen einer mit salzsaurem Hydroxylamin versetzten Lösung von Benzoylacetamid in Alkohol (OBRÉGIA, A. 266, 334). Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95° oder besser beim Stehenlassen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (POSNER, B. 39, 3520; vgl. P., B. 36, 4309). In geringer Menge beim Stehenlassen einer ammoniakalischen Lösung von  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäureoximhydrat (Bd. XV, S. 55) bei Luftzutritt (P., B. 40, 226; vgl. TINGLE, Am. 24, 50, 55; 34, 471). Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isoxazol-(5)-imid mit konz. Salzsäure (BURNS, J. pr. [2] 47, 124). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 152° (UHLENHUTH, A. 296, 38; P., B. 40, 226), 151—152° (korr.; Zers.) (M., L., C. r. 144, 1281). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, leicht in siedendem Alkohol (U.). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen (CL., Z.) und in Ammoniak (P., B. 36, 4310). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,4 \times 10^{-6}$  (aus der Leitfähigkeit) (H., MIOLATI, Ph. Ch. 10, 19). — Reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (CL., Z.). Beim Versetzen der alkal. Lösung mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-isoxazolin (S. 269) (CL., Z.). Bleibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure unverändert; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man Kohlendioxyd, Essigsäure und Sulfanilsäure; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° Kohlendioxyd und Acetophenon-oxim (H.). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf 3-Phenyl-isoxazol-(5) entsteht 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 148) (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 61). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad 5-Methoxy-3-phenyl-isoxazol(?) (S. 113) (R., C.). Beim Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid und Methanol erhielt U. (A. 296, 44) 2-Methyl-3-phenyl-isoxazol-(5) (S. 202). Letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Kochen von 3-Phenyl-isoxazol-(5) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (U.). Liefert mit Benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung 3-Phenyl-4-benzal-isoxazol-(5) (S. 225) (WAHL, MEYER, C. r. 146, 638; Bl. [4] 3, 952). Beim Erhitzen mit p-Nitroso-dimethylanilin in Eisessig erhält man 5-Oxo-4-[4-dimethylamino-phenylimino]-3-phenyl-isoxazolin (S. 269) (W., MEY., C. r. 146, 639; Bl. [4] 3, 955). Liefert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin (S. 270) (CL., Z.). Beim Erhitzen mit Isatinchlorid (Bd. XXI, S. 302) in Benzol entsteht [Indol-(2)-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4571) (W., C. r. 148, 352; A. ch. [8] 17, 366). — Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine braunschwarze Färbung (CL., Z.). —  $NH_4C_9H_7O_2N$ . Blätter. F: 167—168° (H.), 168—169° (Zers.) (MOU., LA., Bl. [4] 1, 1092). An trockner Luft beständig; verliert an feuchter Luft oder in heißem Wasser langsam Ammoniak (H.). —  $KC_9H_7O_2N$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (U., A. 296, 39). —  $AgC_9H_7O_2N$ . Käsiges Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Ammoniak (U.). Reagiert mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung. —  $Ca(C_9H_7O_2N)_2$ . Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (U.). —  $Sr(C_9H_7O_2N)_2 + H_2O$ . Nadeln oder Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (U.). —  $Ba(C_9H_7O_2N)_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (U.). Reagiert mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung. —  $Cd(C_9H_7O_2N)_2 + 5H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (U.). Reagiert mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung. — Salz des

Methylamins  $\text{CH}_3\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Krystalle. F:  $95^\circ$  (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Salz des Äthylamins  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Nadeln. F:  $108^\circ$  (U.). — Salz des Anilins  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Blättchen. F:  $110-111^\circ$  (U.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. — Salz des p-Toluidins  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Blättchen. F:  $117^\circ$  (Zers.) (U.). — Salz des Phenylhydrazins  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Pulver. F:  $153^\circ$  (Zers.) (U.). Unlöslich in Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

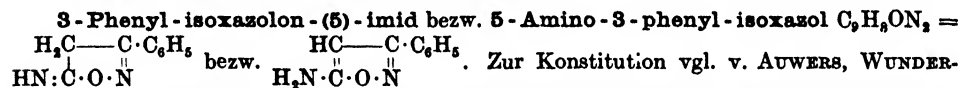


B. Beim Kochen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit Essigsäureanhydrid (Posner, B. 39, 3521). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $137-138^\circ$ . Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak, Natriumcarbonat-Lösung und Alkalilaugen; unlöslich in verd. Säuren.

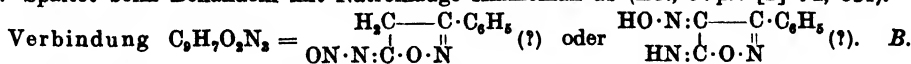


a) Höherschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Rabe, B. 30, 1615). — B. Neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (R., B. 30, 1615). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $161^\circ$ . Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin.

b) Niedrigerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (R., B. 30, 1616). — B. Neben wenig der höherschmelzenden Form (s. o.) bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in Benzol (R., B. 30, 1616). — Prismen (aus Alkohol). F:  $115^\circ$ . Unlöslich in Wasser; in Äther, Benzol und Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form.



LING, B. 67 [1934], 640. — B. Aus Phenylpropionsäure-nitril und Hydroxylamin in Methanol (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 144, 1281; Bl. [4] 1, 1084). Aus  $\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (BURNS, J. pr. [2] 47, 123). Aus  $\omega$ -Cyanacetophenon und Hydroxylamin in verd. Natronlauge (OBRÉGIA, A. 266, 329). — Nadeln (aus Benzol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $110-111^\circ$  (M., LA., Bl. [4] 1, 1084),  $111^\circ$  (B.),  $110-112^\circ$  (O.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton, leicht in Alkohol und Benzol, löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (O.). Fast unlöslich in kalten Alkalilaugen und konz. Ammoniak (O.). Aus der Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid in verd. Salpetersäure fällt Silbernitrat einen farblosen, in überschüssiger Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag aus (M., LA., Bl. [4] 1, 1085). — Reduziert Kaliumpermanganat in saurer Lösung schon in der Kälte (M., LA., Bl. [4] 1, 1085). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid unter Kühlung entsteht eine bei  $135-136^\circ$  (Zers.) schmelzende Verbindung [gelbe Stäbchen; leicht löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther; löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und überschüssiger konzentrierter Salzsäure] (M., LA., Bl. [4] 1, 1086). Das salzsaure Salz liefert beim Behandeln mit Amylnitrit in Äther die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (s. u.) (LUBLIN, J. pr. [2] 74, 531). Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in 3-Phenyl-isoxazolon-(5) über (B.); bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Acetophenon (M., LA., Bl. [4] 1, 1085). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rötlichgelbe Färbung (M., LA., Bl. [4] 1, 1085). —  $\text{C}_9\text{H}_5\text{ON}_2 + \text{HCl}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid (B., J. pr. [2] 47, 125; M., LA., Bl. [4] 1, 1085). Nadeln. F:  $154-155^\circ$  (Zers.) (M., LA.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B.). Spaltet beim Behandeln mit Natronlauge Ammoniak ab (L., J. pr. [2] 74, 531).



Beim Behandeln von salzsaurem 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid mit Amylnitrit in Äther (LUBLIN, J. pr. [2] 74, 531). — Blaßrote Masse (aus verd. Alkohol). F:  $63^\circ$  (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; die Lösung in Äther ist grün. Zersetzt sich beim Eindampfen der äther. Lösung.

Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br}$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid in absol. Äther mit Brom (BURNS, J. pr. [2] 47, 126). — Krystalle (aus Chloroform). F:  $128-130^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$  (S. 202).

Verbindung  $C_8H_9ONBr$ . B. Beim Erhitzen der Verbindung  $C_8H_9ON_2Br_2$  (S. 201) mit Wasser (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

**3-Phenyl-isoxazolon-(5) - acetimid** bzw. **5-Acetamino-3-phenyl-isoxazol**  
 $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C-C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid und Acetanhydrid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 125). — Flocken (aus Benzol). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

**3-Phenyl-isoxazolon-(5) - benzimid** bzw. **5-Benzamino-3-phenyl-isoxazol**  
 $C_{15}H_{13}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C-C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Behandeln von 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* 144, 1281; *Bl.* [4] 1, 1085). — Nadeln (aus Methanol). F: 179—180° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

**2-Methyl-3-phenyl-isoxazolon-(5)**  $C_{10}H_9O_2N = \begin{array}{c} HC=C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Kochen des Silbersalzes des 3-Phenyl-isoxazolons-(5) mit Methyljodid und Methanol (UHLENHUTH, A. 296, 44). Beim Kochen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (U., A. 296, 45). — Prismen (aus Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Methylamin.

**2-Äthyl-3-phenyl-isoxazolon-(5)**  $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC=C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (UHLENHUTH, A. 296, 45). — Prismen (aus Ligroin). F: 76°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

**4-Brom-3-phenyl-isoxazolon-(5)** bzw. **4-Brom-5-oxy-3-phenyl-isoxazol**  
 $C_8H_6O_2NBr = \begin{array}{c} BrHC-C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} BrC-C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . Eine Verbindung  $C_8H_6O_2NBr$ , für die diese Konstitution in Betracht gezogen wurde, s. bei 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid, (s. o.).

**x-Brom-3-phenyl-isoxazolon-(5)** bzw. **x-Brom-5-oxy-3-phenyl-isoxazol**  
 $C_8H_6O_2NBr$ . B. Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und der gleichen Gewichtsmenge Brom in Chloroform (POSNER, B. 39, 3521). — Prismen (aus Methanol). F: 121—122°. Schwer löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Alkohol und Chloroform.

**3-[3,5-Dinitro-phenyl]-isoxazolon-(5)** bzw. **5-Oxy-3-[3,5-dinitro-phenyl]-isoxazol**  
 $C_8H_4O_2N_4 = \begin{array}{c} H_3C-C \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus 3,5-Dinitro-benzoylessigsäure-äthylester, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Eisessig (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] 69, 463). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173—175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

**3-Oxo-5-phenyl-isoxazolin, 5-Phenyl-isoxazolon-(3)** bzw. **3-Oxy-5-phenyl-isoxazol**  
 $C_8H_7O_2N = \begin{array}{c} HC-CO \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C \cdot OH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . Die unter dieser Konstitution von RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 247; vgl. R., CUNNINGTON, *Soc.* 75, 957 beschriebene Verbindung ist auf Grund der Angaben von MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [4] 1, 1080 und OLIVERI-MANDALA, COPPOLA, *R. A. L.* [5] 20 I [1911], 248 als 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (S. 200) anzusehen.

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-isobutylimid** bzw. **4-Nitroso-3-isobutyl-amino-5-phenyl-isoxazol**  
 $C_{13}H_{15}O_2N_2 = \begin{array}{c} ON \cdot C-C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot NH \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} ON \cdot C-C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Man behandelt Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4570) mit Isobutylamin in Äther, dampft ein und versetzt den Rückstand mit Eisessig (BÖSEKEN, R. 16, 320). — Grüne Nadeln (aus Eisessig).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazol-(3)-anil** bzw. **4-Nitroso-3-anilino-5-phenyl-isoxazol**  $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299, 302. — B. Beim Kochen von Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4570) mit Anilin und Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (HOLLEMAN, R. 11, 261; BÖESEKEN, R. 16, 314). — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 97° (B., R. 16, 316). — Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid in 3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-anil (Syst. No. 4565) über (B., R. 16, 339; vgl. B., R. 29 [1910], 282).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazol-(3)-p-tolyimid** bzw. **4-Nitroso-3-p-tolidino-5-phenyl-isoxazol**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Man kocht Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4570) und p-Tolidin in Äther und behandelt das eingedampfte Filtrat mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 317). — Braune Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (B., R. 16, 317). — Liefert beim Kochen mit 97%igem Alkohol 3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-p-tolyimid (Syst. No. 4565) (B., R. 16, 340; vgl. B., R. 29 [1910], 282).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazol-(3)-benzylimid** bzw. **4-Nitroso-3-benzylamino-5-phenyl-isoxazol**  $C_{16}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Man kocht Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4570) und Benzylamin in Äther und behandelt das eingedampfte Filtrat mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 319). — Grüne Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 112° (B.).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazol-(3)-[2.4-dimethyl-anil]** bzw. **4-Nitroso-3-[asymm.-m-xylidino]-5-phenyl-isoxazol**  $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Analog der vorstehenden Verbindung aus Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4570) und asymm. m-Xylidin in Äther (BÖESEKEN, R. 16, 317). — Sehr unbeständig (B.).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazol-(3)-phenylhydrazon** bzw. **4-Nitroso-3-phenylhydrazino-5-phenyl-isoxazol**  $C_{15}H_{13}O_2N_4 = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Man erwärmt Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4570) mit Phenylhydrazin in Äther und behandelt das Reaktionsprodukt mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 318). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 106° (R.), 107° (Q.). — Acetat  $C_{15}H_{13}O_2N_4 + C_2H_5O_2$ . Orangefarbene Krystalle oder rote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 87° (Q.); verpufft bei 75° (B., R. 16, 318).

**4. 2-Oxo-4-phenyl-oxazoln, 4-Phenyl-oxazoln-(2)**  $C_9H_7O_2N = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

**4-Phenyl-thiasolon-(2)** bzw. **2-Oxy-4-phenyl-thiazol**  $C_9H_7ONS = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{N} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{array}$ . B. Aus Monothiocarbamidsäure-S-phenacylester beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Eindampfen der alkoh. Lösung (MARCHESINI, G. 22 I, 353; vgl. ARAPIDES, A. 249, 14, 15). Beim Kochen von Phenacylrhodanid mit verd. Salzsäure (A., A. 249, 15; vgl. DYCKERHOFF, B. 10, 120). — Nadeln. F: 204° (A.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (D.). Leicht löslich in Natronlauge und warmem Ammoniak (D.; A.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 165°

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RUGGERI (G. 55 [1925], 72, 77) und QVIST (C. 1929 I, 892) und einer Priv.-Mitt. von BÖESEKEN.



hauptsächlich eine in Äther leicht lösliche, bei 98° schmelzende Verbindung neben wenig 5-Chlor-4-phenyl-thiazolon-(2) (SCHATZMANN, A. 261, 16; vgl. A.).

**4-Phenyl-thiazolon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-4-phenyl-thiazol**  $C_6H_5N_2S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH_2 \end{array}$$

. B. Bei der Einw. von Thioharnstoff auf  $\omega$ -Brom-acetophenon (TRAUMANN, A. 249, 38). — Blaßgelbe Prismen (aus Äther). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid ein bei 208° schmelzendes Acetylderivat (Nadeln; schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser).

Dibenzylderivat  $C_{23}H_{20}N_2S = C_6H_5N_2S(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-imid mit 2 Mol Benzyljodid auf 150° (MARCHESINI, G. 24 I, 69). — Krystalle. F: 138°. Löslich in Alkohol und Äther.

**4-Phenyl-thiazolon-(2)-methylimid** bzw. **2-Methylamino-4-phenyl-thiazol**  
 $C_{10}H_{10}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_3 \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \cdot CH_3 \end{array}$$

. B. Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und N-Methyl-thioharnstoff (TRAUMANN, A. 249, 46). — Gelbe Tafeln (aus Äther). F: 138°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° wird Methylamin abgespalten.

**4-Phenyl-thiazolon-(2)-nitrosimid** bzw. **4-Phenyl-thiazol-diazohydroxyd-(2)**  
 $C_6H_5ON_2S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot NO \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N : N \cdot OH \end{array}$$

bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf bromwasserstoffsäures 4-Phenyl-thiazolon-(2)-imid bei 0° (SCHATZMANN, A. 261, 14). — Nicht rein erhaltener gelber Niederschlag. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Benzoesäure.

**3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-imid**  $C_{10}H_{10}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \end{array}$$

. B. Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-imid mit Methyljodid im Rohr auf 100° (TRAUMANN, A. 249, 46). — Gelber Sirup. — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 240° Ammoniak ab. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**3-Äthyl-4-phenyl-thiazolon-(2)**  $C_{11}H_{11}ONS =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_2H_5 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : CO \end{array}$$

. B. Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2) mit Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 140—150° (HUBACHER, A. 259, 250). — Blätter (aus Alkohol). F: 71°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° Äthylamin.

**3,4-Diphenyl-thiazolon-(2)**  $C_{15}H_{11}ONS =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : CO \end{array}$$

. B. Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in alkoh. Lösung im Rohr auf 110° (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, J. pr. [2] 75, 204). Beim Erhitzen von Thiocarbanilsäure-O-äthylester (Bd. XII, S. 386) mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (v. W., G., J. pr. [2] 75, 207). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 124°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in verdünnter heißer Salzsäure; schwer löslich in konz. Säuren.

**3,4-Diphenyl-thiazolon-(2)-anil**  $C_{21}H_{15}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

. B. Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (v. WALTHER, J. pr. [2] 75, 188). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Salzsäure. — Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 400° entstehen 3,4-Diphenyl-thiazolthion-(2) (S. 206) und Phenylsenföl. —  $C_{21}H_{15}N_2S + HBr$ . Prismen (aus Alkohol). F: 278°. —  $2C_{21}H_{15}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellbrauner, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat  $C_{21}H_{15}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 173°.

**3,4-Diphenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid**  $C_{23}H_{19}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$

. B. Beim Kochen von N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (v. WALTHER, J. pr. [2] 75, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 200—220° 3,4-Diphenyl-thiazolthion-(2) (S. 206), N,N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und p-Tolylsenföl.

**3-o-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)**  $C_{16}H_{13}ONS = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-phenacylester (Bd. XII, S. 805) bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Eisessig (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] 75, 210, 211). — Krystalle (aus Eisessig). F: 109°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Säuren. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure o-Toluidin.

**3-o-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-o-tolylimid**  $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit  $\omega$ -Brom-

acetophenon in Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 75, 195). — Prismen (aus Petroläther). F: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Petroläther. Leicht löslich in Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 220° 3-o-Tolyl-4-phenyl-thiazolthion-(2) (S. 206). —  $2C_{23}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellbraunes Pulver. — Pikrat  $C_{23}H_{20}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 208°.

**3-m-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)**  $C_{16}H_{13}ONS = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus

m-Tolyl-thiourethan (Bd. XII, S. 863) und  $\omega$ -Brom-acetophenon (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] 75, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther. Löslich in konz. Säuren; fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

**3-m-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-m-tolylimid**  $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff mit

$\omega$ -Brom-acetophenon in wenig Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 75, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 180–220° 3-m-Tolyl-4-phenyl-thiazolthion-(2) (S. 206). —  $2C_{23}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunlich.

**3-p-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)**  $C_{16}H_{13}ONS = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Beim

Erhitzen von p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. XII, S. 946) mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol auf dem Wasserbad (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] 75, 208). Beim Erhitzen von p-Tolylsenföhl mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol im Rohr auf ca. 110° (v. W., G., *J. pr.* [2] 75, 206). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 130,5°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

**3-p-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid**  $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit  $\omega$ -Brom-

acetophenon in Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 75, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 180–200° 3-p-Tolyl-4-phenyl-thiazolthion-(2) (S. 206). — Hydrochlorid. Prismen. F: 235°. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. — Chloroplatinat. Bräunlicher Niederschlag.

**3-Benzyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-benzylimid**  $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff mit  $\omega$ -Brom-

acetophenon in Alkohol auf dem Wasserbad (MARCHESINI, *G.* 23 II, 440). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66–67° (M.). Löslich in Alkohol und Äther (M.). —  $C_{23}H_{20}N_2S + HBr$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 624). F: 173° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (M.).

**5-Chlor-4-phenyl-thiazolon-(2) bzw. 5-Chlor-2-oxy-4-phenyl-thiazol**  $C_6H_5ONSCl = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - NH \\ | \\ ClC \cdot S \cdot CO \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C - N \begin{matrix} | \\ ClC \cdot S \cdot C \cdot OH \end{matrix}$ . B. Entsteht in geringer Menge

beim Zusammenschmelzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2) mit Phosphorpentachlorid (SCHATZMANN, *A.* 261, 16). — Krystallkörner (aus Äther). F: 206°. Schwer löslich in Äther. Löslich in Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig 4-Phenyl-thiazolon-(2) zurück.

**4-Phenyl-thiazolthion-(2)** bzw. **2-Mercapto-4-phenyl-thiazol**  $C_6H_5NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{HC} \cdot S \cdot CS \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \\ \text{HC} \cdot S \cdot C \cdot SH \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen von dithiocarbamidsaurem Ammonium mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (MIOLATI, G. 23 I, 579). — Krystalle (aus Benzol). F: 168°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**3-Isobutyl-4-phenyl-thiazolthion-(2)**  $C_{13}H_{15}NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3)_2 \\ \text{HC} \cdot S \cdot CS \end{smallmatrix}$ . B.  
 Bei der Einw. von  $\omega$ -Brom-acetophenon auf eine alkoh. Lösung von Isobutylamin und Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, B. 35, 3384). — F: 83°.

**3,4-Diphenyl-thiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{11}NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ \text{HC} \cdot S \cdot CS \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von 3,4-Diphenyl-thiazolon-(2)-anil mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 400° (v. WALTHER, J. pr. [2] 75, 192). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Säuren; wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt.

**3-o-Tolyl-4-phenyl-thiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{13}NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{HC} \cdot S \cdot CS \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von 3-o-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-o-tolyimid mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 220° (v. WALTHER, J. pr. [2] 75, 197). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, etwas schwerer in Petroläther. Löslich in konz. Säuren; wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt.

**3-m-Tolyl-4-phenyl-thiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{13}NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{HC} \cdot S \cdot CS \end{smallmatrix}$ . B.  
 Analog der vorangehenden Verbindung aus 3-m-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-m-tolyimid und Schwefelkohlenstoff (v. WALTHER, J. pr. [2] 75, 198). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 195°. Leicht löslich.

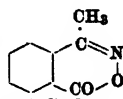
**3-p-Tolyl-4-phenyl-thiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{13}NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{HC} \cdot S \cdot CS \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolyimid mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 180—200° (v. WALTHER, J. pr. [2] 75, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

**4-Phenyl-selenazol-(2)-imid** bzw. **2-Amino-4-phenyl-selenazol**  $C_6H_5N_2Se =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{HC} \cdot Se \cdot C \cdot NH \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} N \\ \text{HC} \cdot Se \cdot C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Eintragen von Selenharnstoff in geschmolzenes  $\omega$ -Brom-acetophenon (G. HOFMANN, A. 250, 307). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Wasser. —  $C_6H_5N_2Se + HBr$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

**5. 2-Oxo-5-phenyl-oxazolin, 5-Phenyl-oxazol-(2)**  $C_6H_7O_2N =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ \text{C} \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$

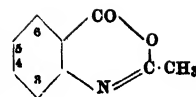
**3,5-Diphenyl-oxazol-(2)**  $C_{15}H_{11}O_2N =$   
 $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} N \cdot C_6H_5 \\ \text{C} \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$ . B. Aus Phenyl-phenacyl-urethan (Bd. XIV, S. 55) beim Erhitzen für sich bis auf 180° oder bei längerem Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (MASELLI, G. 35 II, 91). — Nadeln (aus Benzol). F: 171°.

**6. 6-Oxo-3-methyl-4,5-benzo-1,2-oxazin, Anhydro-[acetophenonoxim-carbonsäure-(2)]**  $C_9H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei längerer Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid auf Benzoylessigsäure-o-carbonsäure in alkoholisch-wässriger Lösung (GABRIEL, B. 16, 1994). Man läßt Acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in alkoholisch-wässriger Lösung stehen und dampft ein (G., B. 16, 1995). Beim Schmelzen von [6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazin-(3)]-essigsäure (Syst. No. 4330) (G., B. 16, 1993, 1994). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Schwer löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in Ammoniak, löslich in warmer Natronlauge.



**Dibromderivat**  $C_9H_5O_2NBr_2$ . B. Beim Kochen von [6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazinyl-(3)]-essigsäure mit überschüssigem Brom in Eisessig (GABRIEL, B. 16, 1996). — Schuppen (aus Eisessig). F: 223—223,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig.

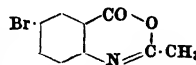
7. **6-Oxo-2-methyl-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[N-acetyl-anthranilsäure]**, „Acetyl-anthranil“  $C_9H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Die angegebene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Acetyl-anthranil“ abgeleiteten Namen. Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (S. 221) angeführte Literatur. — B. Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (MOHR, KÖHLER, B. 40, 998 Anm. 3; J. pr. [2] 80, 522, 535; BOGERT, SEIL, Am. Soc. 29, 529). Aus N-Acetyl-anthranilsäure beim Erhitzen für sich unter vermindertem Druck auf 200—210° (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, B. 35, 3474) oder mit überschüssigem Acetanhydrid auf 150° (M., K., B. 40, 998 Anm. 3; J. pr. [2] 80, 522, 534; vgl. A., SCH., B. 35, 3473). Beim Kochen von Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid (BREDT, HOF, B. 33, 29). Aus Anthranil (S. 39) beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 130—150° oder besser mit Ameisenessigsäureanhydrid auf 100° (A., SCH., B. 35, 3473). — Nadeln (aus Ligroin). Riecht nach Mäuseexkrementen (A., SCH., B. 35, 3474). F: 80—81° (A., SCH., B. 35, 3473), 81—82° (M., K., J. pr. [2] 80, 535).  $K_{P11}$ : 143°;  $K_{P14}$ : 147° (A., SCH., B. 35, 3473, 3474);  $K_{P17}$ : 155° (M., K., J. pr. [2] 80, 535).  $D_4^{25}$ : 1,2034;  $n_D^{25}$ : 1,5686 (SCH., B. 33, 203). — Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 100° erhält man 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid] (Bd. XXII, S. 238) (A., SCH., B. 35, 3469; vgl. HELLER, GRUNDMANN, B. 56 [1923], 200). Liefert beim Behandeln mit Wasser schon in der Kälte N-Acetyl-anthranilsäure (A., SCH., B. 35, 3473). Bei der Einw. von wäbr. Ammoniak auf Acetyl-anthranil in der Kälte entstehen N-Acetyl-anthranilsäure, N-Acetyl-anthranilsäure-amid und 2-Methyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 155) (A., SCH., GREIFFENBERG, B. 35, 3481). Beim Verreiben von Acetanthranil mit einer kalten konzentrierten wäbrigen Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat erhält man 3-Oxy-2-methyl-chinazolon-(4) (A., SCH., G., B. 35, 3483). Gibt mit Hydrazinhydrat in siedendem Wasser 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) (BOGERT, GÖRTNER, Am. Soc. 31, 944). Bei der Einw. von Methylamin auf Acetanthranil entsteht 2.3-Dimethyl-chinazolon-(4) (BOGERT, MAY, Am. Soc. 31, 512). Analog reagiert Anilin unter Bildung von 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) (A., SCH., G., B. 35, 3482). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 125° erhält man 3-[2-Carboxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 156) und Acetyl-anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 359) (A., SCH., G., B. 35, 3478). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 3-Anilino-2-methyl-chinazolon-(4) (A., SCH., G., B. 35, 3483).



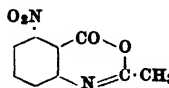
**Anhydro-[N-dichloracetyl-anthranilsäure]**, „ $\omega,\omega$ -Dichlor-acetyl-anthranil“

$C_9H_5O_2NCl_2 = C_9H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C \cdot CHCl_2 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von N-Dichloracetyl-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (GÄRTNER, A. 336, 243). — Prismen (aus Alkohol oder Acetanhydrid). F: 175°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonat-Lösung N-Dichloracetyl-anthranilsäure zurück. Beim Kochen mit ca. 20%igem Ammoniak entsteht 2-Dichlormethyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 157). Beim Kochen mit 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig erhält man 3-Anilino-chinazolon-(4)-[aldehyd-(2)-phenylhydrazon]; beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 3-Anilino-2-[phenylhydrazino-chlormethyl]-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 396).

**Anhydro-[N-acetyl-5-brom-anthranilsäure]**, „5-Brom-acetyl-anthranil“  $C_9H_6O_2NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (BOGERT, HAND, Soc. 27, 1484). — Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 131° (korr.) (B., H., Am. Soc. 27, 1484). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad 6-Brom-2-methyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 158) (B., H., Am. Soc. 28, 101). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht 3-Phenyl-6-brom-2-methyl-chinazolon-(4) (B., H., Am. Soc. 28, 104).

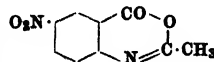


**Anhydro-[N-acetyl-6-nitro-anthranilsäure]**, „6-Nitro-acetyl-anthranil“  $C_9H_6O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-anthranilsäure beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (BOGERT, CHAMBERS, Am. Soc. 27, 653). — Tafeln oder Prismen (aus Acetanhydrid oder Essigester). F: 155—156° (korr.) (B., CH.). Löslich in kaltem Aceton und siedendem Chloroform, schwer löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther und Benzol (B., CH.). — Ist an trockener Luft beständig; wird beim Stehenlassen an feuchter Luft allmählich, rasch beim Kochen mit Wasser, in 6-Nitro-2-acetamino-benzoesäure übergeführt (B., CH.). Liefert beim Schütteln mit verd. Ammoniak 5-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 159) (B., CH.; vgl. B., SEIL, Am. Soc. 27, 1309), beim Behandeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol 33%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung 5.5'-Dinitro-4.4'-dioxo-2.2'-dimethyl-3.4.3'.4'-tetrahydro-dichinazoly-(3.3') (Bd. XXIV, S. 160) (B., S., Am. Soc. 28, 891), mit 1 Mol Hydrazinhydrat 3-Amino-5-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (B., S., Am. Soc. 28, 886), mit wäbr. Methylamin-Lösung

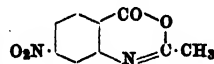


5-Nitro-2,3-dimethyl-chinazolon-(4) (B., S., *Am. Soc.* 27, 1309), beim Kochen mit überschüssigem Anilin 3-Phenyl-5-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (B., CH.).

**Anhydro-[N-acetyl-5-nitro-anthranilsäure]**, „5-Nitro-acetylanthranil“  $C_9H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, COOK, *Am. Soc.* 28, 1451). — Nadeln. F: 161—162° (korr.). — Wird an feuchter Luft allmählich, rasch beim Kochen mit Wasser, in N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure zurückverwandelt. Liefert beim Erhitzen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak 6-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 160). Beim Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  Mol 50%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung auf 160—180° entsteht 6,6'-Dinitro-4,4'-dioxo-2,2'-dimethyl-3,4,3',4'-tetrahydro-dichinazoly-(3,3'); beim Erhitzen mit 1 Mol Hydrazinhydrat erhält man 3-Amino-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4). Liefert beim Erwärmen mit Methylamin 6-Nitro-2,3-dimethyl-chinazolon-(4). Analog reagiert Anilin unter Bildung von 3-Phenyl-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4).



**Anhydro-[N-acetyl-4-nitro-anthranilsäure]**, „4-Nitro-acetylanthranil“  $C_9H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (BOGERT, STEINER, *Am. Soc.* 27, 1330). — Farblose (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* 29, 530) Krystalle. F: 137—138° (korr.) (B., Str.; B., SEIL). — Bei Einw. von Feuchtigkeit wird leicht N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure zurückgebildet (B., Str.). Liefert beim Behandeln mit verd. Ammoniak N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure-amid und 7-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (Bd. XXIV, S. 161) (B., Str.). Beim Erhitzen von 1 Mol 4-Nitro-acetylanthranil mit ca.  $\frac{1}{2}$  Mol 50%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung entsteht 7,7'-Dinitro-4,4'-dioxo-2,2'-dimethyl-3,4,3',4'-tetrahydro-dichinazoly-(3,3') (Bd. XXIV, S. 163); beim Erwärmen mit überschüssiger Hydrazinhydrat-Lösung erhält man 3-Amino-7-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (B., KLABER, *Am. Soc.* 30, 811, 812). Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Methylamin-Lösung 7-Nitro-2,3-dimethyl-chinazolon-(4) (B., Str.). Reagiert analog mit Anilin unter Bildung von 3-Phenyl-7-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (B., KL.).



### 3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_3N$ .

1. **5-Oxo-3-p-tolyl-isoxazolin, 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5)** bzw. **5-Oxy-3-p-tolyl-isoxazol**  $C_{10}H_9O_3N$  =  $\begin{array}{c} H_3C-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot O \cdot \overset{N}{\parallel} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HO \cdot \overset{N}{\parallel} \cdot O \end{array}$ . B.

Bei kurzem Kochen von 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5)-imid mit konz. Salzsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 147). Bei der Einw. von kalter, ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung auf  $\beta$ -Hydroxy-amino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure (POSNER, OFFERMANN, *B.* 39, 3707). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 134—135° (Zers.) (S.), 133° (P., O.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kaltem Petroläther und Wasser (P., O.). Löst sich leicht in Soda-Lösung und Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren (P., O.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure (S.). Beim Behandeln einer Lösung von 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5) in verd. Natronlauge mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung erhält man 5-Oxo-4-oximino-3-p-tolyl-isoxazolin (S. 271) (P., O.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunschwarze Färbung, die auf Zusatz von wenig Salzsäure in Hellgelb umschlägt (S.).

**3-p-Tolyl-isoxazolon-(5)-imid** bzw. **5-Amino-3-p-tolyl-isoxazol**  $C_{10}H_{10}ON_2$  =  $\begin{array}{c} H_3C-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HN \cdot \overset{N}{\parallel} \cdot O \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2N \cdot \overset{N}{\parallel} \cdot O \end{array}$ . B. Aus  $\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-propion-

säure-nitril und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 110; vgl. SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 146, 149). — Rhomben (aus Benzol). F: 151° (v. M., *J. pr.* [2] 74, 532; S.). — Die Lösung in Äther gibt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ein (nicht näher beschriebenes) Hydrochlorid, das beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Ammoniak abspaltet (LUBLIN, *J. pr.* [2] 74, 530). 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5)-imid liefert bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5) (S.). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad Cyanmethyl-p-tolyl-keton, Hydroxylamin und wenig Ammoniak (v. M., *J. pr.* [2] 74, 532).

**Acetylderivat**  $C_{12}H_{11}O_3N_2$  =  $\begin{array}{c} H_3C-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot \overset{N}{\parallel} \cdot O \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{N}{\parallel} \cdot O \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5)-imid mit

Acetanhydrid (SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 148). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, schwer in heißem Wasser.

2. **3-Oxo-5-p-tolyl-isoxazolin, 5-p-Tolyl-isoxazon-(3)**  $C_{10}H_9O_2N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$$

**4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazon-(3)-anil** bezw. **4-Nitroso-3-anilino-5-p-tolyl-isoxazol**  $C_{16}H_{13}O_2N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$$
 bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
. Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Beim Erhitzen von Di-p-toluyfuroxan (Syst. No. 4570) mit Anilin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 322). — Dunkelbraune Krystalle.

**4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazon-(3)-p-tolylimid** bezw. **4-Nitroso-3-p-toluidino-5-p-tolyl-isoxazol**  $C_{17}H_{15}O_2N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$$
 bezw.

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
. Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Beim Erhitzen von Di-p-toluyfuroxan (Syst. No. 4570) mit p-Toluidin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 322). — Dunkelbraune Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 125° (B., R. 16, 322). — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entstehen p-Toluylsäure und Oxalsäure (B., R. 16, 336). Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und Essigsäure oder Zinkstaub und Essigsäure 3-p-Toluyf-1.2.4-oxdiazolon-(5)-p-tolylimid (Syst. No. 4565), p-Toluylsäure, p-Toluidin, Methylamin und Ammoniak (B., R. 16, 331, 332; vgl. B., R. 29 [1910], 282). Beim Erhitzen mit Zinnchlorür in alkal. Lösung entstehen p-Toluylsäure, Oxalsäure, p-Toluidin und Ammoniak (B., R. 16, 332). Liefert beim Behandeln mit Kalilauge vorwiegend eine Verbindung  $C_{17}H_{17}O_3N_3$ <sup>1)</sup> (Syst. No. 4570) und p-Toluylsäure (B., R. 16, 323, 336). Beim Erwärmen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung entsteht 5-Methoxy-3-p-tolylimino-4-oximino-5-p-tolyl-isoxazolidin (S. 300) (B., R. 16, 333; vgl. W., G., A. 375, 300). Lagert sich beim Erwärmen mit Alkohol, Acetylchlorid oder Eisessig in 3-p-Toluyf-1.2.4-oxdiazolon-(5)-p-tolylimid um (B., R. 16, 335, 339, 340; vgl. B., R. 29 [1910], 282). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man Oxalsäure, p-Toluylsäure, Acet-p-toluidid und Ammoniak (B., R. 16, 335).

**4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazon-(3)-benzylimid** bezw. **4-Nitroso-3-benzylamino-5-p-tolyl-isoxazol**  $C_{17}H_{15}O_2N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$$
 bezw.

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
. Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Beim Erhitzen von Di-p-toluyfuroxan (Syst. No. 4570) mit Benzylamin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 325). — Grüne Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 115°.

**4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazon-(3)-[2.4-dimethyl-anil]** bezw. **4-Nitroso-3-[asymm.-m-xylidino]-5-p-tolyl-isoxazol**  $C_{18}H_{17}O_2N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$$

bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
. Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299. — B. Beim Erhitzen von Di-p-toluyfuroxan (Syst. No. 4570) mit asymm. m-Xylidin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 325).

**4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazon-(3)-phenylhydrazon** bezw. **4-Nitroso-3-phenylhydrazino-5-p-tolyl-isoxazol**  $C_{16}H_{14}O_2N_4 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$$
 bezw.

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
. B. Beim Erhitzen von Di-p-toluyfuroxan (Syst. No. 4570) mit Phenylhydrazin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BÖESEKEN, R. 16, 326). — Gelbe Nadeln (aus Methanol + Äther). — Acetat. Rote Nadeln.

<sup>1)</sup> Von BÖESEKEN (R. 29, 277) als p-Toluidino-p-toluyf-glyoxim  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (vgl. Ergw. Bd. XI/XII, S. 430) erkannt.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von QVIST (C. 1927 II, 1700; 1929 I, 892) und einer Priv.-Mitt. von BÖESEKEN.

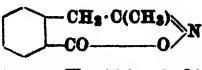
3. **5-Oxo-3-methyl-4-phenyl-isoxazolin, 3-Methyl-4-phenyl-isoxazolin-(5)**  $C_{10}H_9O_2N =$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$

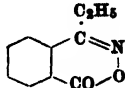
**3-Methyl-4-phenyl-isoxazolin-(5)-imid** bzw. **5-Amino-3-methyl-4-phenyl-isoxazol**  $C_{10}H_{10}ON_2 =$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot CH_3 \\ | \\ HN \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf  $\alpha$ -Acetyl-benzylcyanid in warmem verdünntem Alkohol (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 344). — Nadeln. F: 112–113°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure Ammoniak ab.

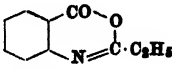
4. **5-Oxo-4-methyl-3-phenyl-isoxazolin, 4-Methyl-3-phenyl-isoxazolin-(5)**  $C_{10}H_9O_2N =$   $\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$

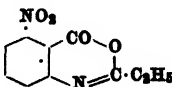
**4-Methyl-3-phenyl-isoxazolin-(5)-imid** bzw. **5-Amino-4-methyl-3-phenyl-isoxazol**  $C_{10}H_{10}ON_2 =$   $\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \\ HN \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 109). — Nadeln. F: 92°. — Spaltet mit Salzsäure kein Hydroxylamin ab. —  $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl$ .

5. **5-Oxo-4-methyl-2-phenyl-oxazolin, 4-Methyl-2-phenyl-oxazolin-(5)** („Benzoylalaninlacton“) bzw. **5-Oxy-4-methyl-2-phenyl-oxazol**  $C_{10}H_9O_2N =$   $\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - N \\ | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Bei kurzem Erhitzen von Benzoyl-dl-alanin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (MOHR, STROSCHEN, *B.* 42, 2521; *J. pr.* [2] 81, 478). — Nadeln oder Tafeln. F: 39°.  $Kp_{0,5-1}$ : ca. 80°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit Wasser sehr leicht Benzoyl-dl-alanin. Addiert in Äther 1 Mol Chlorwasserstoff unter Bildung von Benzoyl-dl-alanylchlorid. Beim Einleiten von Ammoniak in die eisgekühlte ätherische Lösung von 4-Methyl-2-phenyl-oxazolin-(5) erhält man Benzoyl-dl-alanin-amid. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf dem Wasserbad Benzoyl-dl-alanin-äthylester. Beim Schütteln mit warmer alkalischer Glycin- oder dl-Alanin-Lösung erhält man Benzoyl-dl-alanyl-glycin (Bd. IX, S. 249) bzw. dl-Benzoyl-alanyl-alanin (F: 168–169°) (Bd. IX, S. 249). Beim Erwärmen der äther. Lösung von 4-Methyl-2-phenyl-oxazolin-(5) mit Anilin entsteht [N-Benzoyl-dl-alanin]-anilid (Bd. XII, S. 558). Liefert beim Erwärmen mit  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure in wäßriger, schwach alkalischer Lösung auf 40–50°  $\alpha$ -[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure (Bd. IX, S. 250). — Läßt sich mit 0,1 n-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titrieren.

6. **Anhydro-[methylbenzylketoxim-carbonsäure-(2)], Anhydro-[2-( $\beta$ -oximino-propyl)-benzoesäure]**  $C_{10}H_9O_2N$ ,  s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen von 2-[ $\beta$ -Oximino-propyl]-benzoesäure (GOTTLIEB, *B.* 32, 966). — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 171–173° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

7. **6-Oxo-3-äthyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[propio-phenonoxim-carbonsäure-(2)]**  $C_{10}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Propiophenon-carbonsäure-(2) mit salzsaurem Hydroxylamin und 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (DAUBE, *B.* 38, 206). —  Säulen (aus Wasser). F: 119°.

8. **6-Oxo-2-äthyl-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[N-propionyl-anthranilsäure], „Propionylanthraniit“**  $C_{10}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. 

Anhydro-[N-propionyl-6-nitro-anthranilsäure], „6-Nitro-propionylanthraniit“  $C_{10}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthraniil (S. 221) angeführte Literatur. —  B. Neben 6-Nitro-2-propionylamino-benzoesäure beim Kochen von 6-Nitro-2-amino-benzoesäure mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* 29, 530). Beim Kochen von 6-Nitro-2-propionylamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (B., S.). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle. — Liefert beim Behandeln mit verd. Ammoniak 5-Nitro-2-äthyl-chinazolin-(4) (Bd. XXIV, S. 170), mit wäßr. Methylamin-Lösung 3-Methyl-5-nitro-2-äthyl-chinazolin-(4).

4. Oxo-Verbindungen  $C_{11}H_{11}O_2N$ .

1. *5-Oxo-3-methyl-4-benzyl-isoxazolin, 3-Methyl-4-benzyl-isoxazolon-(5)* bzw. *5-Oxy-3-methyl-4-benzyl-isoxazol*  $C_{11}H_{11}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC - C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot O \cdot N \qquad \qquad HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$$
 bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C - C \cdot CH_3$ . B. Aus Benzylacetessigester,

Anilin und salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser (SCHIFF, VICIANI, B. 30, 1161; G. 27 II, 73). — Prismen (aus Wasser). F: 106°. Löst sich in fast allen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung das Natriumsalz der  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -benzylbuttersäure (Bd. X, S. 710). —  $CuC_{11}H_{10}O_2N$ . Olivgrüner, voluminöser Niederschlag. —  $AgC_{11}H_{10}O_2N$ . Ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Unlöslich. —  $Pb(C_{11}H_{10}O_2N)_2$ . Unlösliches Pulver.

2. *5-Oxo-4-methyl-3-p-tolyl-isoxazolin, 4-Methyl-3-p-tolyl-isoxazolon-(5)*  $C_{11}H_{11}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$$

*4-Methyl-3-p-tolyl-isoxazolon-(5)-imid* bzw. *5-Amino-4-methyl-3-p-tolyl-isoxazol*  $C_{11}H_{11}ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HN \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$$
 bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf  $\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-isobuttersäure-nitril (Bd. X, S. 713) in Alkohol (v. MEYER, J. pr. [2] 52, 114). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°. — Spaltet beim Behandeln mit konz. Salzsäure Ammoniak ab.

3. *5-Oxo-3-äthyl-4-phenyl-isoxazolin, 3-Äthyl-4-phenyl-isoxazolon-(5)*  
 $C_{11}H_{11}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$$

*3-Äthyl-4-phenyl-isoxazolon-(5)-imid* bzw. *5-Amino-3-äthyl-4-phenyl-isoxazol*  $C_{11}H_{11}ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HN \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$$
 bzw.  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von Äthyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (WALTHER, SCHICKLER, J. pr. [2] 55, 345). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70–71°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet beim Behandeln mit konz. Salzsäure Ammoniak ab.

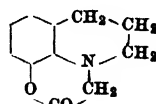
4. *5-Oxo-4,4-dimethyl-2-phenyl-oxazolin, 4,4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5)*  $C_{11}H_{11}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C - N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzamino-

isobuttersäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (MOHR, GEIS, B. 41, 798; J. pr. [2] 81, 59). — Stechend riechende Tafeln. Erweicht bei 32° und schmilzt bei 34°.  $Kp_{0.5-1.0}$ : 58°;  $Kp_{8.5-9.0}$ : 123°;  $Kp_{13}$ : 131°. — Addiert Chlorwasserstoff unter Bildung von  $\alpha$ -Benzaminoisobuttersäure-chlorid (Bd. IX, S. 251). Liefert mit alkoh. Ammoniak  $\alpha$ -Benzaminoisobuttersäure-amid (Bd. IX, S. 251). Beim Erhitzen mit Glycin, zuletzt auf 170°, erhält man [ $\alpha$ -Benzaminoisobutyryl]-glycin (Bd. IX, S. 251). Gibt beim Lösen in Anilin und Erwärmen auf 50–60°  $\alpha$ -Benzaminoisobuttersäure-anilid (Bd. XII, S. 559). — Läßt sich mit 0,1n-Natronlange unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titrieren.

5. *2'-Oxo-6'-propenyl-5,6'-dihydro-[(1,2-pyran)-3,4':3,4-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 4-[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -pentenyl]-nicotinsäure*  $C_{11}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben dem Lacton der 4-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-nicotinsäure beim Erhitzen von 4-Methyl-nicotinsäure mit Acetaldehyd oder Paraldehyd und Wasser im Rohr auf 140–150° (KÖNIGS, B. 34, 4339). — Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Essigester fluoresciert blau. — Cadmiumchlorid-Doppelsalz. Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 230–231° unter Dunkelrotfärbung. Ziemlich leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure. —  $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. F: 238° (Zers.). — Pikrat. Krystalle (aus Essigsäure). F: 186° (Zers.).

6. *Lacton der [8-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinoly-(1)]-essigsäure*  $C_{11}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Kairokoll (Bd. XXI, S. 63) zu.



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



### 5. 5-Oxo-3-propyl-4-phenyl-isoxazolin, 3-Propyl-4-phenyl-isoxazolon-(5) $C_{11}H_{13}O_2N =$

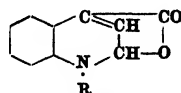
$$C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_2 \cdot C_3H_7 \quad \text{OC} \cdot O \cdot N$$

8-Propyl-4-phenyl-isoxazolon-(5)-imid bzw. 5-Amino-3-propyl-4-phenyl-isoxazol  $C_{11}H_{14}ON_2 =$   $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$   $HN: C \cdot O \cdot N$  bzw.  $H_2N \cdot C \cdot O \cdot N$

Eintragen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in eine alkoh. Lösung von Propyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-keton (Bd. X, S. 715) und Neutralisieren mit Natriumcarbonat (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 346). — Nadeln. F: 107–108°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Spaltet beim Behandeln mit konz. Salzsäure Ammoniak ab.

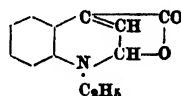
## 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ .

### 1. Lacton der 2-Oxy-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{10}H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel (R=H).

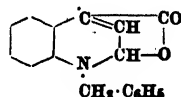


Lacton der 1-Methyl-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) („Methylencinchoninsäure“)  $C_{11}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. DECKER, HOCK, *B.* 37, 1005. — B. Man löst Cinchoninsäure-methylbetain (Bd. XXII, S. 76) in konz. Kalilauge, überschichtet mit Äther und säuert bei Ausschluß von Luft mit Salzsäure unter Eiskühlung an (CLAUS, *A.* 270, 349). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 210°; leicht löslich in Alkohol und Äther; die Lösungen sind gelb und fluorescieren (CL.). — Oxydiert sich in festem Zustand und in Lösung an der Luft schnell zu 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Bd. XXII, S. 309) (CL.).

Lacton der 1-Äthyl-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) („Äthylidencinchoninsäure“)  $C_{12}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, HOCK, *B.* 37, 1005. — B. Man löst Cinchoninsäure-äthylbetain (Bd. XXII, S. 77) in Alkalilauge, überschichtet mit Äther und säuert bei Ausschluß von Luft mit Salzsäure unter Eiskühlung an (CLAUS, *A.* 270, 355). — Bronze gelbe Prismen (aus Äther). Leicht löslich in Äther (CL.). — Oxydiert sich in festem Zustand an der Luft sehr langsam, schneller beim Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung unter Luftzutritt zu 1-Äthyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Bd. XXII, S. 310) (CL.).



Lacton der 1-Benzyl-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) („Benzylidencinchoninsäure“)  $C_{17}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, HOCK, *B.* 37, 1005. — B. Aus Cinchoninsäure-brombenzylat (Bd. XXII, S. 77) oder Cinchoninsäure-benzylbetain (Bd. XXII, S. 77) beim Lösen in verd. Alkalilauge, Überschichten mit Äther, Ansäuern mit Salzsäure und Verdunsten des Äthers unter Kühlung und Luftausschluß (CLAUS, MUEHALL, *B.* 18, 365; CL., *A.* 270, 339). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Bronze gelbe Nadeln (aus Äther). F: 218° (CL.). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser und in konz. Salzsäure (CL., M.). — Oxydiert sich in Gegenwart von Luft außerordentlich leicht zu 1-Benzyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Bd. XXII, S. 310) (CL.).



### 2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$ .

1. Anhydro-[ $\beta$ -oximino- $\delta$ -phenyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure]  $C_{11}H_9O_2N =$   
 $H_3C \cdot CH:CH \cdot CO$   
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} N \text{---} O$

Anhydro-[ $\alpha,\gamma$ -dinitro- $\delta$ -oximino- $\delta$ -phenyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure]  $C_{11}H_9O_6N_3 =$   
 $O_2N \cdot HC \cdot CH:CH \cdot C(NO_2) \cdot CO$   
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} N \text{---} O$  s. S. 56.

2. 5-Oxo-3-styryl-isoxazolin, 3-Styryl-isoxazolon-(5) bzw. 5-Oxy-3-styryl-isoxazol  $C_{11}H_9O_2N =$   $H_3C \text{---} C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $HC \text{---} C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$   $OC \cdot O \cdot N$  bzw.  $HO \cdot C \cdot O \cdot N$

B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäure (Bd. XV, S. 57) mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung bei Zimmertemperatur (RIEDEL, SCHULZ, *A.* 367, 35). — Rotbraunes Pulver (aus ammoniakalischer Lösung mit Mineralsäuren gefällt). Zersetzt sich bei 90°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Äther und

Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak, unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Verhalten gegen Brom-Lösung: R., SCH. — Silbersalz. Graubraunes Pulver.

3. *5-Oxo-3-methyl-4-benzal-isoxazolin, 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5)*  $C_{11}H_9O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C - C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus Benzaldehyd und Acetessigsäure-

äthylester-oxim in konz. Salzsäure oder in äther. Chlorwasserstoff-Lösung (SCHIFF, B. 28, 2733). Beim Erwärmen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Acetessigester, salzsaurem Hydroxylamin und Anilin mit Benzaldehyd und 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (SCH., BETTI, B. 30, 1337; G. 27 II, 207; vgl. SCH.). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Benzal-acetessigsäure-äthylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, RENNER, B. 28, 2996). Aus  $\alpha$ -Benzal-acetessigsäure-oxim beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen mit konzentrierter wäßriger Salzsäure im Rohr auf 100° (K., R., B. 28, 2998). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform oder 70%igem Alkohol). F: 142° (K., R.), 141° (geringe Zersetzung) (SCH.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser (SCH.; K., R.). Unlöslich in konz. Salzsäure (K., R.), löslich in konz. Schwefelsäure, Kalilauge, Soda-Lösung und Ammoniak (SCH.; K., R.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° zersetzt (K., R.). Die freie Base liefert beim Kochen mit 3 Mol verd. Natronlauge Benzaldehyd und 4.4'-Benzal-bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)] (Syst. No. 4641) (SCH., B.). Beim Kochen des Hydrochlorids mit 10%iger Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Benzal-acetessigsäure-oxim (K., R.). —  $C_{11}H_9O_2N + HCl$ . Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 133—134° (K., R.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Spaltet beim Behandeln mit Alkohol bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff ab.

3-Methyl-4-[3-nitro-benzal]-isoxazolon-(5)  $C_{11}H_8O_2N_2 =$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C - C \cdot CH_3$   
 $|$   
 $OC \cdot O \cdot N$ . B. Man mischt äquimolekulare Mengen von Acetessigester,

Anilin und wäßr. Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung, versetzt das Reaktionsgemisch, nachdem es unter Selbstwärmerung homogen geworden ist, mit 1 Mol 3-Nitro-benzaldehyd und 20%iger Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbad (SCHIFF, BETTI, B. 30, 1338; G. 27 II, 209). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 148—149°. Unlöslich in Wasser.

4. *3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-benzoyl-isoxazol oder 3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-acetyl-isoxazol*  $C_{11}H_9O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N$

$HC - C \cdot CO \cdot C_6H_5$  oder  $HC - C \cdot C_6H_5$  oder  $HC - C \cdot CO \cdot CH_3$   
 $|$   $|$   $|$   
 $CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N$  oder  $C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N$ . Zur Konstitution vgl. ANGELICO, CALVELLO, G. 34 I, 41. — B. Aus dem nachfolgenden Oxim bei längerer Einw. von verd. Schwefelsäure (A., R. A. L. [5] 14 I, 702). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

Oxim  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4O(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot OH$  oder  $NC_6H_4O(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. ANGELICO, CALVELLO, G. 34 I, 41. — B. Aus  $\alpha, \beta, \delta$  (oder  $\alpha, \gamma, \delta$ )-Tri-oximino- $\alpha$ -phenyl-pentan bei kurzem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (A., R. A. L. [5] 14 I, 701). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 170°. Löslich in Alkalien.

Benzoylderivat des Oxims  $C_{18}H_{15}O_2N_2 = NC_6H_4O(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  oder  $NC_6H_4O(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Behandeln des vorangehenden Oxims mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 701). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159°.

4-Nitro-phenylhydrazon  $C_{11}H_8O_2N_4 = NC_6H_4O(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  oder  $NC_6H_4O(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus dem obenstehenden Isoxazol und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 702). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.).

5. *5-Oxo-2-methyl-4-benzal-oxazolin, 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5)*  $C_{11}H_9O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C - N \\ | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, A. 337, 265;

vgl. ferner HELLER, LAUTH, B. 53 [1919], 2297. — B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure mit Acetanhydrid (E., FRÜSTÜCK, A. 284, 47). Bei zweifachigem Aufbewahren von 1 Mol Glykokoll mit 1 Mol Benzaldehyd, 1 Mol wasserfreiem Natriumacetat und 3 Mol Acetanhydrid (E., F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147° (E., F.).

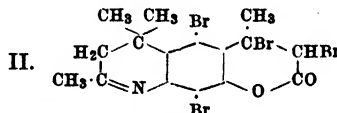
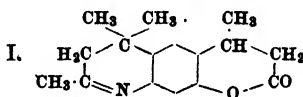
3. Oxo-Verbindungen  $C_{13}H_{13}O_2N$ .1. 3,5-Dimethyl-4-phenacyl-isoxazol  $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \cdots C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ 

B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ -Phenacyl- $\alpha$ -acetyl-aceton, Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Alkohol auf dem Wasserbad (MARCH, *C. r.* 134, 843; *A. ch.* [7] 26, 356). — Nadeln. F: 124—125°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

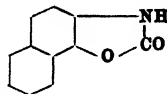
Oxim  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_3ON(CH_3)_2$ . B. Aus 3,5-Dimethyl-4-phenacyl-isoxazol oder  $\alpha$ -Phenacyl- $\alpha$ -acetyl-aceton beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (MARCH, *C. r.* 134, 844; *A. ch.* [7] 26, 357). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. Löslich in Äther.

2. 5-Oxo-2-phenyl-4-isobutyliden-oxazolin, 2-Phenyl-4-isobutyliden-oxazolon-(5)  $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot C \cdots N \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Beim Erwärmen

von 1 Mol Hippursäure mit 1 Mol wasserfreiem Natriumacetat, 1 Mol Isobutyraldehyd und 3 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbad (ERLENMEYER, KUNLIN, *A.* 316, 151). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr leicht in heißem Chloroform und Benzol. — Geht beim Erwärmen mit Natronlauge in  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -isopropyl-acrylsäure (Bd. IX, S. 261) über.

4. 2'-Oxo-2,4,4,4'-tetramethyl-3,4,3',4'-tetrahydro-[(1,2-pyrano)-5',6':6,7-chinolin]<sup>2)</sup>, 4,4,6,4'-Tetramethyl-4,5,3',4'-tetrahydro-[cumarino-7',6':2,3-pyridin]<sup>2)</sup>  $C_{18}H_{19}O_2N$ , Formel I.

3',4',5',8'-Tetrabrom-4,4,6,4'-tetramethyl-4,5,3',4'-tetrahydro-[cumarino-7',6':2,3-pyridin]  $C_{18}H_{15}O_2NBr_4$ , Formel II. B. Durch Einw. von Brom auf 4,4,6,4'-Tetramethyl-4,5-dihydro-[cumarino-7',6':2,3-pyridin] (S. 217) in Chloroform bei Zimmertemperatur (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* 32, 3702). — Grüngelbe Nadelchen (aus Benzol oder Chloroform). F: 204° (Zers.). — Liefert bei kurzem Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge 3',5',8'-Tribrom-4,4,6,4'-tetramethyl-4,5-dihydro-[cumarino-7',6':2,3-pyridin] (S. 217); beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 4,7-Dibrom-3,4',4',6'-tetramethyl-4',5'-dihydro-[pyridino-3',2':5,6-cumarilsäure] (S. 325).

8. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-15}O_2N$ .1. Oxo-Verbindungen  $C_{11}H_7O_2N$ .1. 2-Oxo-[naphtho-2',1':4,5-oxazolin]<sup>1)</sup>, [Naphtho-2',1':4,5-oxazolon]<sup>2)</sup>  $C_{11}H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

[Naphtho-2',1':4,5-oxazolon]-anil bzw. 2-Anilino-[naphtho-2',1':4,5-oxazol]  $C_{17}H_{11}ON_2 = C_{10}H_6 \cdot \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_{10}H_6 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben [Naphtho-2',1':4,5-oxazolthion] (S. 215) beim Erhitzen von 2-Benzolazo-naphthol-(1) mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 200° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3241). — Nadelchen (aus Chloroform). F: 232—233°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Pikrat  $C_{17}H_{13}ON_5 + C_6H_5O_2N_3$ . Prismen. F: 213—214°.

Acetylderivat  $C_{19}H_{13}O_2N_2 = C_{11}H_7ON_2(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 104—105° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3242).

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. a. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichte Arbeit von HELLER, LAUTH, *B.* 52 [1919], 2298.

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



Rohr auf 150—180° 1-Amino-naphthol-(2) und Schwefelwasserstoff. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2-Anilino-[naphtho-1'2':4.5-oxazol].

[Naphtho-1'2':4.5-thiasolon]-imid bzw. 2-Amino-[naphtho-1'2':4.5-thiasol]  
 $C_{11}H_7N_2S = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:NH}$  bzw.  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:NH}_2$ . Zur Konstitution vgl. HUGENSHOFF, B. 36, 3137. — B. Beim Erhitzen von 1- $\alpha$ -Naphthyl-thiosemicarbazid mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 130° (FREUND, B. 24, 4187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser (F.). — Zersetzt sich leicht (F.). — Gibt mit Chlorkalk und Schwefelsäure eine violette Färbung (F.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 230° (F.).

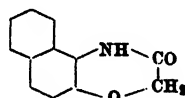
Monoacetylderivat  $C_{13}H_{13}ON_2S = C_{11}H_7N_2S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von [Naphtho-1'2':4.5-thiazolon]-imid mit Acetanhydrid (FREUND, B. 24, 4187). — Nadeln (aus Alkohol). F: 283°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Eisessig.

Monobenzoylderivat  $C_{19}H_{15}ON_2S = C_{11}H_7N_2S \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von [Naphtho-1'2':4.5-thiazolon]-imid mit überschüssigem Benzoylchlorid (FREUND, B. 24, 4188). — Krystalle (aus Benzol). F: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser.

[Naphtho-1'2':4.5-thiasolthion] bzw. 2-Mercapto-[naphtho-1'2':4.5-thiasol]  
 $C_{11}H_7NS_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CS}$  bzw.  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C:SH}$ . B. Beim Erhitzen von Bis-[1-amino-naphthyl-(2)]-disulfid mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 110—130° (JACOBSON, B. 21, 2626). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylsenfö mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 220—230° (J., FRANKENBACHER, B. 24, 1406). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf oberhalb 240° (J., F.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen (J., F.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösungen Bis-[naphtho-1'2':4.5-thiazolyl-(2)]-disulfid (S. 115) (J., J., F.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 180—200° 1-Amino-thionaphthol-(2) (J., F.). — Quecksilberchlorid-Verbindung. Tafeln. F: 209—210° (J., F.).

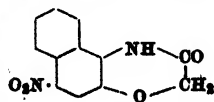
## 2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$ .

1. 5-Oxo-dihydro-[naphtho-2'.1':2.3-(1.4-oxazin)], Lactam der [1-Amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, „ $\beta$ -Naphthomorpholon“  $C_{12}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure mit Eisenpulver und heißer Essigsäure (LEES, SHEDDEN, Soc. 83, 759). Durch Reduktion von 1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (SPITZER, B. 34, 3199; BASF, D. R. P. 58614; Frl. 3, 438) oder deren Äthylester (Sp.) mit Zinnchlorür und siedender Salzsäure. Bei längerem Kochen von [1-Acetamino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure mit starker Kalilauge und Ansäuern des Reaktionsgemisches (Sp.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Sp.), 215° bis 216° (L., SH.). Leicht löslich in Essigsäure und heißem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (Sp.); löslich in warmer starker Kalilauge mit gelbbrauner Farbe (Sp.; L., SH.), unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen (L., SH.). — Liefert in essigsaurer Lösung beim Behandeln mit Natriumnitrit oder konz. Salpetersäure das Lactam der [4-Nitro-1-amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (s. u.) (Sp.). Verhalten des Kaliumsalzes beim Behandeln mit Äthylbromid: Sp.



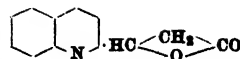
Lactam der [1-Methylamino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, „N-Methyl- $\beta$ -naphthomorpholon“  $C_{13}H_{11}O_2N = C_{12}H_8 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthomorpholon-natrium und Methyljodid in Alkohol bei 100° (LEES, SHEDDEN, Soc. 83, 760). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°. Unlöslich in Alkalilaugen, löslich in konz. Säuren. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode 1-Methyl- $\alpha$ -thylamino-naphthol-(2) und 4-Methyl-[naphtho-2'.1':2.3-(1.4-dihydro-1.4-oxazin)] (S. 60).

Lactam der [4-Nitro-1-amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure  $C_{12}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Natriumnitrit oder konz. Salpetersäure auf  $\beta$ -Naphthomorpholon (s. o.) in Essigsäure (SPITZER, B. 34, 3202). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 290° bis 300° (Zers.). Löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Benzol. —  $Na_2C_{12}H_9O_2N_2 + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft rot. Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion entsteht ein gelbrotes, saures Natriumsalz. —  $KC_{12}H_9O_2N_2 + 1,5H_2O$ . Rotgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



## 2. Lacton der $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-propionsäure

$C_{12}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei vorsichtigem Versetzen einer Suspension von bromwasserstoffsaurer  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-propionsäure in Wasser mit Soda-Lösung und kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 45–50° (EINHORN, LEHNKIRCH, A. 246, 169). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°; zersetzt sich bei 100°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in verd. Schwefelsäure. — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-propionsäure-amid. Beim Lösen in Alkalilauge erhält man die entsprechenden Alkalisalze der  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-propionsäure. —  $C_{12}H_9O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Pikrat  $C_{12}H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$ . Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).



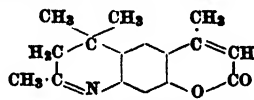
## 3. 5-Oxo-3-methyl-4-cinnamal-isoxazolin, 3-Methyl-4-cinnamal-isoxazolon-(5) $C_{13}H_{11}O_2N$

$C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C \equiv C \cdot CH_2$ . B. Man mischt äquimolekulare Mengen von Acetessigester, Anilin und wäBr. Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung, versetzt das Reaktionsgemisch, nachdem es unter Selbsterwärmung homogen geworden ist, mit 1 Mol Zimtaldehyd und 20%iger Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbad (SCHIFF, BETTI, B. 30, 1339; G. 27 II, 209). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 175–176°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Äther; kaum löslich in kalten Alkalilauge. — Wird beim Kochen mit Alkalilauge zersetzt.



## 4. 2'-Oxo-2.4.4.4'-tetramethyl-3.4-dihydro-[(1.2-pyrano)-5'.6':6.7-chinolin]<sup>1)</sup>, 4.4.6.4'-Tetramethyl-4.5-dihydro-[cumarino-7'.6':2.3-pyridin]<sup>1)</sup>, „2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydro-chino- $\beta$ -methyl-cumarin“ $C_{16}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 3-Aminophenol mit Acetessigester und Zinkchlorid in Alkohol (v. PECHMANN, B. 32, 3688; v. P., SCHWARZ, B. 32, 3699, 3702). Beim Behandeln von 7(?) -Oxy-2.4.4-trimethyl-3.4-dihydro-chinolin (Bd. XXI, S. 76) in alkoh. Lösung mit Acetessigester in Gegenwart von Zinkchlorid bei Siedetemperatur oder in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Natriumäthylat bei Zimmertemperatur (v. P., SCH.). — Gelbe Blättchen. F: 268°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig mit blaugrüner Fluorescenz; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und siedender alkoholischer Kalilauge, unlöslich in verd. Säuren und Alkalilauge. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 3'.4'.5'.8'-Tetrabrom-4.4.6.4'-tetramethyl-4.5.3'.4'-tetrahydro-[cumarino-7'.6':2.3-pyridin] (S. 214).



## 3'.5'.8'-Tribrom-4.4.6.4'-tetramethyl-4.5-dihydro-[cumarino-7'.6':2.3-pyridin] $C_{16}H_{14}O_2NBr_3$ , s. nebenstehende Formel.

B. Bei kurzem Behandeln von 3'.4'.5'.8'-Tetrabrom-4.4.6.4'-tetramethyl-4.5.3'.4'-tetrahydro-[cumarino-7'.6':2.3-pyridin] (S. 214) mit heißer alkoholischer Kalilauge (v. PECHMANN, SCHWARZ, B. 32, 3703). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 4.7-Dibrom-3.4'.4'.6'-tetramethyl-4'.5'-dihydro-[pyridino-3'.2':5.6-cumarilsäure] (S. 325).

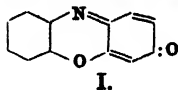


## 9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ .

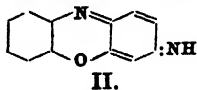
### 1. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_7O_2N$ .

#### 1. Phenoxazon (Phenazoxon) $C_{12}H_7O_2N$ , Formel I, s. S. 115.

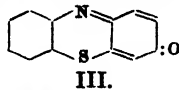
Phenoxazon-imid, Phenoxazim  $C_{12}H_8ON$ , Formel II. Zur Bezeichnung Phenoxazim vgl. NITZKI, BOSSI, B. 25, 2994; MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 110.



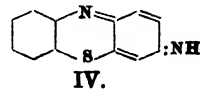
I.



II.



III.



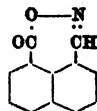
IV.

Phenthiason  $C_{12}H_7ONS$ , Formel III, s. S. 115.

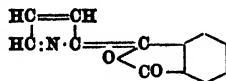
Phenthiason-imid, Phenthiasim  $C_{12}H_8NS$ , Formel IV. Vgl. 2-Amino-phenthiazin, Syst. No. 4344.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

2. **Anhydro-[8-oximinomethyl-naphthoesäure-(1)], Anhydro-[naphthalaldehydsäure-oxim], Anhydro-[naphthaldoxim-(1)-carbonsäure-(8)]**  $C_{18}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Naphthalaldehydsäure in Alkohol bei Gegenwart von  $\frac{1}{2}$  Mol Natriumcarbonat (GRAEBE, GFELLER, A. 276, 16) oder auf Naphthalaldehydsäure-methylester in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur (ZINCK, M. 22, 989). — Nadeln (aus Eisessig). F: 257°; schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (Gz., Gr.; Z.).



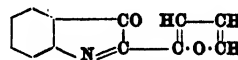
3. **2-Phthalidyliden-pyrrolenin, 3- $\alpha$ -Pyrroleninylden-phthalid**, Pyrrolenphthalid  $C_{12}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ODDO, TOGNACCHINI, G. 53 [1923], 265; O., MINGOLA, G. 55 [1925], 235; O., G. 55 [1925], 242; FISCHER, ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 73. — *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180–190° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, B. 17, 2957; G. 15, 25). Aus 2- $\alpha$ -Pyrrolyl-benzoesäure beim Schmelzen oder bei wiederholtem Eindampfen der wäbr. Lösung, namentlich in Gegenwart von etwas Ammoniak (C., D., B. 17, 2958; G. 15, 26). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 240° bis 241°; ziemlich leicht löslich in Essigsäure und Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und kalter Kalilauge (C., D.). — Liefert beim Reduzieren mit Natriumamalgam und Wasser „Pyrrolenhydrophthalid“ (S. 116) (D., ZIMMERMANN, B. 19, 2206; 21, 1554). Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht 2- $\alpha$ -Pyrrolyl-benzoesäure (C., D.).



3. [**x,x-Dibrom- $\alpha$ -pyrroleninylden**]-phthalid  $C_{12}H_9O_2NBr_2 = NC_4H_4Br_2:C_6H_4O_2$ . *B.* Aus 3- $\alpha$ -Pyrroleninylden-phthalid und Brom in warmem Eisessig (ANDERLINI, B. 21, 2869; G. 18, 151). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Behandeln mit Brom und Kalilauge erhält man Phthalsäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3. [**x-Nitro- $\alpha$ -pyrroleninylden**]-phthalid  $C_{12}H_9O_4N_2 = O_2N.C_4H_4N:C_6H_4O_2$ . *B.* Beim Behandeln von 3- $\alpha$ -Pyrroleninylden-phthalid mit konz. Salpetersäure (ANDERLINI, B. 21, 2869; G. 18, 151). — Nadelchen (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Alkohol, kaum in heißem Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Behandeln mit Brom und Kalilauge erhält man Phthalsäure.

4. **3-Oxo-2- $\alpha$ -furyl-indolenin**  $C_{12}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

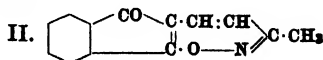
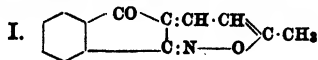


3-Oximino-2- $\alpha$ -thienyl-indolenin  $C_{12}H_9ON_2S = C_6H_4:C_4H_3N_2S$

*B.* Aus 2- $\alpha$ -Thienyl-indol und Natriumnitrit in Eisessig (BRUNCK, A. 272, 203). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig). Wird bei 230° dunkel und schmilzt bei 240–241° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$ .

1. **Verbindung**  $C_{12}H_9O_2N$ , Formel I oder II.

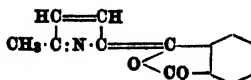


Verbindung  $C_{12}H_9O_2N_2 = HO:N:C-C:CH:CH-C_6H_4:C:N-O$  oder  $C_6H_4:C:N-O-C:CH:CH-C$

$HO:N:C-C:CH:CH-C_6H_4:C:N-O$ . *B.* Beim Kochen von 1.3.2°-Trioxo-2-[buten-(2')-yl]-hydrinden (Bd. VII, S. 870) mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol, Lösen des Reaktionsprodukts in Kalilauge und Ansäuern (ERRERA, CASARDI, G. 35 I, 5). — Gelbe Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 246° (Zers.). Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Säuren.

2. **2-Methyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin**,

2-Methyl-pyrrolen-phthalid  $C_{13}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ODDO, TOGNACCHINI, G. 53 [1923], 265; O., MINGOLA, G. 55 [1925], 235; O., G. 55 [1925], 242; FISCHER, ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 73. — *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2-Methyl-pyrrol mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 200° bis 240° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 19, 2203). — Gelbe Nadeln (durch Sublimation).



F: 157° (D., Z.). — Beim Erwärmen mit Kalilauge und Ansäuern entsteht (nicht näher beschriebenes) 2-Methyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol [Krystalle; F: 170—172°] (D., Z.).

3. **3(oder 4)-Methyl-2-phthalidyliden-pyrrolenin**, 3(oder 4)-Methyl-pyrrolen-phthalid  $C_{12}H_{11}O_2N$ , Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. ODDO, TOGNACCHINI, G. 53 [1923], 265; O., MINOIA, G. 55 [1925], 235; O., G. 55 [1925], 242; FISCHER, ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 73. — B. Beim Erhitzen von 3-Methyl-pyrrol mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 200° (D., ZIMMERMANN, B. 19, 2201). — Gelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 215°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser (D., Z.). — Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge und Ansäuern entsteht 3(oder 4)-Methyl-2-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (Bd. XXII, S. 317) (D., Z.).

4. **2'-Oxo-5'-phenyl-2',5'-dihydro-[furano-3',4':2,3-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 3-[α-Oxy-benzyl]-picolinsäure**  $C_{12}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3-Benzoyl-picolinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (JEITELES, M. 22, 846). — Nadeln. F: 122°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser.

### 3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$ .

1. **Benzil-monoisoxin**  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO > C < O \cdot NH$ .

**N-Benzyl-benzilmonoisoxim**  $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO > C < O \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CO > C : N(O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ <sup>2)</sup>. B. Entsteht in sehr geringer Menge beim Behandeln von Benzil mit salzsaurem β-Benzyl-hydroxylamin in Natronlauge bei Zimmertemperatur oder in Soda-Lösung auf dem Wasserbad (AUWERS, DITTRICH, B. 22, 2008). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther; unlöslich in Alkalilaugen. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° erhält man Benzoesäure, Benzil und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 85°.

2. **4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazin**

$C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht aus Salicylamid und Benzaldehyd beim Erwärmen mit einer geringen Menge starker wässriger Salzsäure auf dem Wasserbad (KEANE, NICHOLLS, Soc. 91, 266), beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure auf 60° (TITHERLEY, Soc. 91, 1425), beim Kochen mit alkoh. Salzsäure + Äther (T., HICKS, Soc. 95, 915) oder beim Erwärmen mit wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (K., N.) oder auf 140° (T.). Aus „syn“-[N-Benzal-salicylamid] (Bd. X, S. 90) beim Schmelzen (T.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (K., N.; T.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, leicht in Äther und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser (K., N.). — Liefert beim Oxydieren mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure + Eisessig bei höchstens 30° N-Benzoyl-salicylamid (T.). Zerfällt in Salicylamid und Benzaldehyd beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen mit verd. Säuren, beim Behandeln mit kalter Natronlauge (K., N.) oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die Lösung in feuchtem Äther oder Benzol (T., H.). Beim Schütteln der Lösung in Pyridin mit 50%iger Kalilauge entsteht „syn“-[N-Benzal-salicylamid] (T.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140° oder beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf 60° und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Wasser oder konz. Schwefelsäure erhält man je nach den Bedingungen Benzoylsalicylsäurenitril, Salicylsäurenitril, Salicylsäureamid, N-Benzoylsalicylamid, Benzalchlorid und Benzaldehyd (T., H.). 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazin liefert beim Erhitzen mit Anilin Salicylsäureamid und Benzalanilin (K., N.).

3. **Acetyl-4-oxo-2-phenyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazin**  $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazin

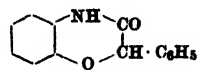
mit Essigsäureanhydrid (KEANE, NICHOLLS, Soc. 91, 267). — Prismen (aus Alkohol). F: 88°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Benzol. — Wird beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren oder verd. Alkalilaugen zersetzt. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser erhält man Benzaldehyd und N-Acetyl-salicylamid. Beim Erhitzen mit Anilin erhält man Benzalanilin, Acetanilid und Salicylamid.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 1.



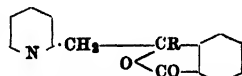
3. **3-Oxo-2-phenyl-phenmorpholin, 2-Phenyl-phenmorpholon - (3)**  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Phenyl-1-thio-phenmorpholon-(3)**  $C_{14}H_{11}ONS$  =  $C_6H_5$   $\cdot B$ . Aus

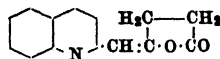
äquimolekularen Mengen Phenylbromessigsäure und 2-Amino-thiophenol anfänglich unter Kühlung, zuletzt bei  $150^\circ$  (UNGER, GRAFF, *B.* 30, 2396) oder in wenig Salzsäure enthaltendem Eisessig bei Siedetemperatur (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 15). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F:  $204^\circ$  (U., G.),  $205^\circ$  (L.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform (U., G.), leicht in Eisessig, unlöslich in Wasser (L.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Salpetersäure mit roter Farbe (L.).

4. **2-[Phthalidyl-(3)-methyl]-pyridin,  $\omega$ -[Phthalidyl-(3)]- $\alpha$ -picolin, 3- $\alpha$ -Picolyl-phthalid**  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel (R=H).



**3-Chlor-3- $\alpha$ -picolyl-phthalid**  $C_{14}H_{10}O_2NCl$ , s. obenstehende Formel (R = Cl). Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. XX, S. 237.

5.  **$\omega$ -[5-Oxo-tetrahydrofuryliden-(2)]-chinaldin,  $\gamma$ -Chinaldylden-butyrolacton, Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\delta$ -fichtnolyl-(2)]- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. Die Verbindung, der EIBNER, LANGE (*A.* 315, 356) diese Konstitution zugeschrieben haben, ist als 2-[2.5-Dioxy-cyclopentyl]-chinolin(?) (Bd. XXI, S. 530) abgehandelt.



4. **2-Oxo-4.5-diphenyl-oxazolidin, 4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)**

$C_{15}H_{13}O_2N$  =  $C_6H_5 \cdot HC-NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot CO$ .  $B$ . Aus Diphenyloxäthylamin (Bd. XIII, S. 706) und Phosgen in Toluol (SÖDERBAUM, *B.* 29, 1210). Beim Erhitzen von Diphenyloxäthylurethan (Bd. XIII, S. 708) auf  $275^\circ$  (S.). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F:  $189-189,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

**4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)-imid bzw. 2-Amino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxasolin**  $C_{15}H_{14}ON_2$  =  $C_6H_5 \cdot HC-NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-N$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C:NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C \cdot NH_2$ .  $B$ . Bei 1–2 stdg. Kochen von Diphenyloxäthylharnstoff (Bd. XIII, S. 708) mit Salzsäure (D: 1,10) (SÖDERBAUM, *B.* 28, 1899). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F:  $153-154^\circ$ . Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol, Alkohol und Aceton. —  $2C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbliches Krystallpulver. F:  $203^\circ$  (Zers.).

**4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)-methylimid bzw. 2-Methylamino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxasolin**  $C_{16}H_{16}ON_2$  =  $C_6H_5 \cdot HC-NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-N$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C:N \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C \cdot NH \cdot CH_3$ .  $B$ . Beim Kochen von N-Methyl-N'-diphenyloxäthyl-thioharnstoff (Bd. XIII, S. 708) mit gelbem Quecksilberoxyd und Alkohol (SÖDERBAUM, *B.* 28, 1900). — Nadeln (aus Benzol). F:  $158^\circ$  bis  $159^\circ$ . Äußerst leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und siedendem Benzol, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. —  $2C_{16}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen  $215^\circ$ .

**4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)-äthylimid bzw. 2-Äthylamino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxasolin**  $C_{17}H_{18}ON_2$  =  $C_6H_5 \cdot HC-NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-N$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C:N \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C \cdot NH \cdot C_2H_5$ .  $B$ . Analog der vorangehenden Verbindung (SÖDERBAUM, *B.* 28, 1901). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F:  $141^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin. —  $2C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbliche Prismen. F:  $195-200^\circ$  (Zers.).

**4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)-phenylimid bzw. 2-Anilino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxasolin**  $C_{21}H_{18}ON_2$  =  $C_6H_5 \cdot HC-NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-N$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C:N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC-O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5$ .  $B$ . Analog den vorangehenden Verbindungen (SÖDERBAUM, *B.* 28, 1902). — Nadelchen (aus

Benzol + Ligroin). F: 162—163°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in heißem Benzol und Alkohol. —  $2C_{21}H_{19}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195—198°.

**4.5-Diphenyl-oxasolidon-(2)-o-tolylimid** bezw. **2-o-Toluidino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{23}H_{20}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-NH \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$  bezw.  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} : NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (SÖDERBAUM, B. 28, 1903). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 136—138°. —  $2C_{21}H_{19}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Prismen. F: 220° bis 225° (Zers.).

**2-Thion-4.5-diphenyl-oxasolidin** bezw. **2-Mercapto-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{15}H_{13}ONS = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-NH \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} S \end{matrix}$  bezw.  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} \cdot SH \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von Diphenyl-oxäthylamin (Bd. XIII, S. 706) mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (SÖDERBAUM, B. 29, 1212). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 185°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser; unlöslich in verd. Säuren, löslich in kalter Natronlauge. — Ist leicht oxydierbar. Verhalten gegen Natriumnitrit und gegen Äthyljodid in alkoh. Kalilauge: S.

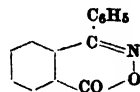
**4.5-Diphenyl-thiasolidon-(2)-methylimid** bezw. **2-Methylamino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{16}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-NH \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} : N \cdot CH_3 \end{matrix}$  bezw.  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} : NH \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von N-Methyl-N'-diphenyloxäthyl-thioharnstoff (Bd. XIII, S. 708) mit Salzsäure (D: 1,05) (SÖDERBAUM, B. 28, 1900). — Prismen (aus Alkohol), Nadelchen (aus Benzol). F: 155°. —  $2C_{16}H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelblichrotes Krystallpulver. F: 220° (Zers.).

**4.5-Diphenyl-thiasolidon-(3)-äthylimid** bezw. **2-Äthylamino-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -thiazolin**  $C_{17}H_{18}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-NH \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} : N \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  bezw.  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} : NH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (SÖDERBAUM, B. 28, 1901). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 139°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. —  $2C_{17}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orange gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 185° bis 188° (Zers.).

## 10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ .

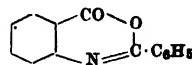
### 1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_2N$ .

**1. 6-Oxo-3-phenyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[benzophenoxazin-carbonsäure-(2)]**  $C_{14}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Hydroxylamin in starker Alkalilauge und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure (THORP, B. 26, 1262, 1795; HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 11, 747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (TH.), 162° (H., M.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin; sehr leicht löslich in Alkalilaugen unter Aufspaltung (TH.). Geschwindigkeit der Aufspaltung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: H., M. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° Phthalsäure und Anilin (TH.).



Die Salze leiten sich vom 2-Benzoyl-benzoesäure-oxim,  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , ab. —  $(NH_4)AgC_{14}H_9O_2N$ . Krystallinisch. Wird am Licht dunkel (THORP, B. 26, 1795). —  $K_2C_{14}H_9O_2N + 3H_2O$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $BaC_{14}H_9O_2N$ . Krystallinisch. Unlöslich in Alkohol und Äther.

**2. 6-Oxo-2-phenyl-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[N-benzoyl-anthranilsäure], „Benzoylanthranil“**  $C_{14}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRIEDLAENDER, WLEÜGEL, B. 16, 2227, 2229; ANGELL, ANGELICO, G. 30 II, 269; ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, B. 35, 3481; HELLER und Mitarbeiter, A. 324, 134 Anm. 17; B. 36, 2763; J. pr. [2] 77, 150; 80, 330; B. 43 [1910], 2574 Anm., 3365; 43 [1915], 1183; 52 [1919], 2295; 53 [1920], 731; J. pr. [2] 120 [1929], 66 Anm.; BAMBERGER, B. 36, 822; 42, 1649; SCHROETER, EISLEB, A. 367, 124; MOHR, J. pr. [2] 80, 529; MUMM, HESSE, B. 43, 2505; SCHROETER, B. 53, 230; vgl. a. HELLER, Über die Konstitution des Anthranils in AURENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XXIII [Stuttgart 1917], S. 400. — B. Aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, SCHMIDT,





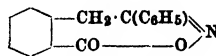
**3-Phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-isoxazol-(5)** bzw. **5-Oxy-3-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-isoxazol**  $C_{15}H_{10}O_2NCl =$   $\begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  B.

Beim Erhitzen von 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin-oxim mit alkoh. Salzsäure im Rohr (v. WALTHER, HIRSCHBERG, J. pr. [2] 67, 382). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Äther; leicht löslich in Ammoniak.

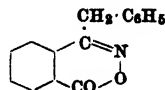
**2. 2-Oxo-4.5-diphenyl-oxazolin, 4.5-Diphenyl-oxazol-(2)**  $C_{15}H_{11}O_2N =$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CO \end{array}$

**4.5-Diphenyl-thiasolon-(2)-imid** bzw. **2-Amino-4.5-diphenyl-thiazol**  $C_{15}H_{13}N_2S =$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  B. Bei gelindem Erwärmen von ms-Brom-desoxybenzoin mit 1 Mol Thioharnstoff (HUBACHER, A. 259, 243). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser; schwer löslich in kalten Säuren. —  $C_{15}H_{12}N_2S + HBr$ . Nadeln. F: 215—217° (teilweise Zersetzung).

**3. Anhydro-[desoxybenzoinoxim-carbonsäure-(2')]**  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einer geringen Menge Salzsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, B. 18, 2448). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137—139°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Ammoniak und kalter verdünnter Natronlauge, löslich in heißer verdünnter Natronlauge. — Natrium-salz. Nadeln.



**4. 6-Oxo-3-benzyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[desoxybenzoinoxim-carbonsäure-(2)]**  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-äthylamid mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einer geringen Menge Salzsäure auf 170° (GABRIEL, B. 18, 1259). Aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) in alk. Lösung, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat bei Zimmertemperatur oder aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2), salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol bei 100° (G.). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Unlöslich in kalter Natronlauge.



### 3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N$ .

**1. 5-Oxo-4-phenyl-3-benzyl-isoxazolin, 4-Phenyl-3-benzyl-isoxazol-(5)** bzw. **5-Oxy-4-phenyl-3-benzyl-isoxazol**  $C_{16}H_{13}O_2N =$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  B. Entsteht neben dem Oxim

des  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-acetessigsäure-äthylesters beim Erwärmen von  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-acetessigsäure-äthylester mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in verd. Alkohol im Rohr auf 100° (VOLHARD, A. 296, 5, 6). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Essigester + Petrol-äther). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essig-ester, Schwefelkohlenstoff und Benzol; löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung unter Bildung von Bis-[5-oxo-4-phenyl-3-benzyl-isoxazol-4-yl]-äther (S. 295). —  $AgC_{16}H_{13}O_2N$ . Krystallinisch. — Anilinsalz  $C_{16}H_{13}O_2N + C_6H_5N$ . Nadeln (aus Äther). F: 112—113°. — Toluidinsalz  $C_{16}H_{13}O_2N + C_6H_4N$ . F: 116—118°. — Phenylhydrazinsalz  $C_{16}H_{13}O_2N + C_6H_5N_2$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119° (Zers.). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

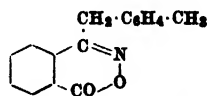
**4-Phenyl-3-benzyl-isoxazol-(5)-imid** bzw. **5-Amino-4-phenyl-3-benzyl-isoxazol**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HN \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  B. Beim

Erwärmen von Benzyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-keton mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (WALTHER, SCHICKLER, J. pr. [2] 55, 351). Beim Erwärmen von „Di-benzylcyanid“ (Bd. X, S. 762) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (v. MEYER, J. pr. [2] 53, 115). — Tafeln. F: 107—108° (W., SCH.), 107° (v. M.). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° wird Ammoniak abgespalten (W., SCH.). —  $C_{16}H_{14}ON_2 + HCl$ . Leicht zersetzlich (W., SCH.).

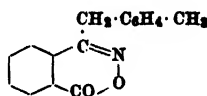
4-[4-Chlor-phenyl]-3-benzyl-isoxaselon-(5)-imid bzw. 5-Amino-4-[4-chlor-phenyl]-3-benzyl-isoxazol  $C_{14}H_{13}ON_2Cl = \begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot HC - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ HN : \dot{C} : O : \dot{N} \end{array}$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot C - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, ist als  $\beta$ -Oximino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-nitril (Bd. X, S. 763) eingeordnet.

2. 5-Oxo-2-phenyl-4-benzyl-oxazolin, 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) bzw. 5-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-oxazol  $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC - N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC : O : \dot{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C - N$ . B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Benzyl-hippursäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (MOHR, STROSCHEIN, B. 42, 2523). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 71°. — Liefert beim Behandeln mit Wasser  $\alpha$ -Benzyl-hippursäure, mit Alkohol den entsprechenden Äthylester, mit Ammoniak das entsprechende Amid; analog verlaufen die Reaktionen mit Anilin und Glykokoll.

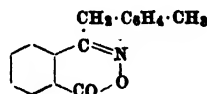
3. 6-Oxo-3-o-tolubenzyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, 6-Oxo-3-o-xylyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[2'-methyl-desoxybenzoinoxim-carbonsäure-(2)]  $C_{16}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) mit Hydroxylamin und Natronlauge (BETHMANN, B. 32, 1106). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in warmem Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser und Ammoniak.



4. 6-Oxo-3-m-tolubenzyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, 6-Oxo-3-m-xylyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[3'-methyl-desoxybenzoinoxim-carbonsäure-(2)]  $C_{16}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einer geringen Menge Salzsäure im Rohr auf 170° (HEILMANN, B. 23, 3160). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134°. Unlöslich in Alkaliläugen. — Wird bei längerem Erhitzen mit Alkaliläugen zersetzt.



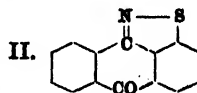
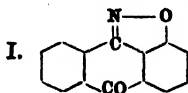
5. 6-Oxo-3-p-tolubenzyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, 6-Oxo-3-p-xylyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[4'-methyl-desoxybenzoinoxim-carbonsäure-(2)]  $C_{16}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einer geringen Menge Salzsäure im Rohr auf 170° (RUHEMANN, B. 24, 3967). — Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°.



## 11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ .

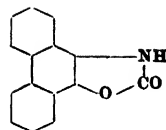
1. 3.4(CO)-Benzoylen- $\alpha,\beta$ -benzisoxazol, 3.4(CO)-Benzoylen-indoxazen, Anhydro-[1-oxy-anthrachinon-oxim-(9)] („Anthraxisoxazol“)  $C_{14}H_9O_2N$ , Formel I.

3.4(CO)-Benzoylen- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol, Anhydro-[1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)] („Anthrathiazol“, „Thiazolanthron“, „Anthrachinonthiazol“)  $C_{14}H_9ONS$ , Formel II. B. Aus 1-Sulphydryl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) beim Erhitzen mit Schwefel, Natriumsulfid und 10%igem wässrigem Ammoniak auf 100° (BAYER & Co., D.R.P. 216306; C. 1910 I, 69; Fzdl. 9, 743). Beim Erhitzen von 1-Rhodan-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) mit alkoholischem Ammoniak auf 140° (B. & Co., D.R.P. 217688; C. 1910 I, 590; Fzdl. 9, 745). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen mit Schwefel und Natriumsulfid in wässrigem Ammoniak auf 100° (B. & Co., D.R.P. 216306). — Gelbliche Prismen (aus Pyridin). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt geringe Fluorescenz (B. & Co., D.R.P. 216306).

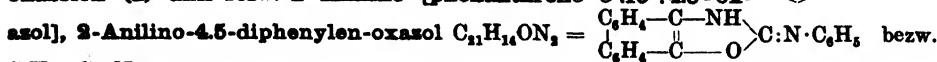


<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. a. HELLER, LAUTH, B. 52 [1919], 2295.

**2. 2-Oxo-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazolin]<sup>1)</sup>, [Phenanthreno-9'.10':4.5-oxazolon-(2)]<sup>1)</sup>, 4.5-Diphenylen-oxazolon-(2)**  $C_{18}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

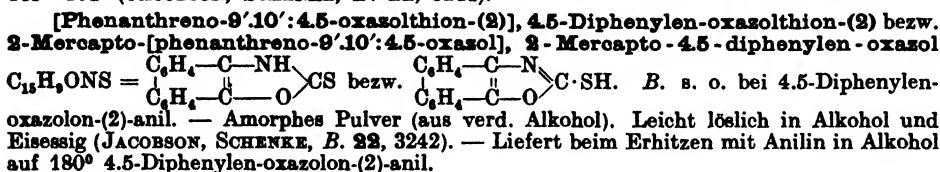


[Phenanthreno-9'.10':4.5-oxazolon-(2)]-anil, 4.5-Diphenylen-oxazolon-(2)-anil bzw. 2-Anilino-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazolon-(2)]-anil bzw. 2-Anilino-4.5-diphenylen-oxazol  $C_{11}H_{11}ON_2 =$



N-Acetylderivat  $C_{13}H_{13}O_2N_2 = C_{11}H_{11}ON_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 163-164^\circ (JACOBSON, SCHENKE, B. 22, 3244).

[Phenanthreno-9'.10':4.5-oxazolthion-(2)], 4.5-Diphenylen-oxazolthion-(2) bzw. 2-Mercapto-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol], 2-Mercapto-4.5-diphenylen-oxazol  $C_{18}H_{11}ONS =$



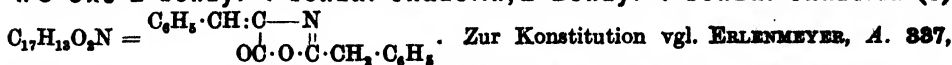
### 3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$ .

**1. 5-Oxo-3-phenyl-4-benzal-isoxazolin, 3-Phenyl-4-benzal-isoxazolon-(5)**  $C_{16}H_{11}O_2N =$   $C_6H_5 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \diagup C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown O \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) beim Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol (WAHL, MEYER, C. r. 146, 638; Bl. [4] 3, 952). - Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 191^\circ (Zers.). Löslich in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther. - Spaltet beim Erwärmen mit Alkalilauge Benzaldehyd ab.

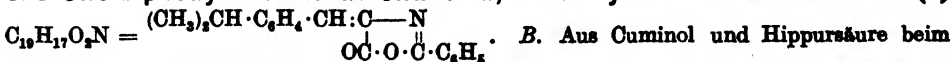
**2. 5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-oxazolin, 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5)**  $C_{16}H_{11}O_2N =$   $C_6H_5 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, B. 33, 2040;

A. 337, 267; vgl. a. HELLER, LAUTH, B. 52 [1919], 2297, 2298. - Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (E., A. 275, 5). - B. Aus Hippursäure und Benzaldehyd beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (E., A. 275, 3; vgl. PLÖCHL, B. 16, 2815; REBUFFAT, G. 19, 55). - Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 159^\circ (R.), 164-165^\circ (P.), 165-166^\circ (E., A. 275, 4). Ist unter teilweiser Zersetzung im Vakuum destillierbar (E., A. 275, 4). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1853,7 kcal/Mol (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548; vgl. F., W., C. 1908 I, 932; LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. [Berlin 1923], S. 1617). Unlöslich in Wasser (P.), sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Alkohol (E., A. 275, 4), leichter in heißem Alkohol (P.), leicht in Aceton, Chloroform und Benzol (R.). - Wird durch Mineralsäuren nur sehr langsam gespalten; beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) (E., A. 275, 9; vgl. P., B. 16, 2816). Liefert beim Erwärmen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-äthylester (Bd. X, S. 684) (E., A. 275, 11). Gibt beim Kochen mit Natronlauge und nachfolgenden Behandeln mit Wasserstoffperoxyd unter Kühlung Phenyllessigsäure (MAUTNER, A. 370, 371). Beim Erwärmen mit alkoholisch-wässrigem Ammoniak auf dem Wasserbad entsteht  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-amid (E., B. 33, 2036; A. 337, 266), mit Anilin  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-anilid und mit Piperidin  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-piperidid (E., B. 33, 2036, 2037). Liefert mit Thiophenol in Benzol in Gegenwart von etwas Diäthylamin  $\alpha$ -Phenylmercapto- $\alpha$ -benzamino- $\beta$ -phenyl-monothiopropionsäure-S-phenylester (?) (Bd. X, S. 686) (RUHMANN, Soc. 87, 468).

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1-3.

**4. 5-Oxo-2-benzyl-4-benzal-oxazolin, 2-Benzyl-4-benzal-oxazolin-(5)**

266. — B. Aus Phenacetarsäure und Benzaldehyd beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (E., B. 31, 2239; E., KUNLIN, A. 307, 165). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 105° (E., K.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol (E., K.). — Gibt bei längerer Einw. von Wasser oder beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad  $\alpha$ -Phenacetamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) (E., B. 31, 2239; E., K.).

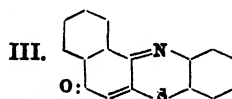
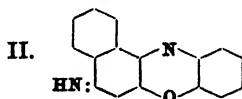
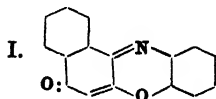
**5. 5-Oxo-2-phenyl-4-cuminal-oxazolin, 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolin-(5)**

Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (ERLENNMEYER, MATTER, A. 337, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak Cuminal-hippursäure-amid, mit einem geringen Überschuß von Natronlauge Cuminal-hippursäure, mit methylalkoholischer Natronlauge den Methylester, mit äthylalkoholischer Natronlauge den Äthylester der Cuminal-hippursäure (Bd. X, S. 718). Beim Kochen mit 3 Mol Natronlauge entsteht Cuminal-glykolsäure (Bd. X, S. 718).

**6.  $\alpha,\alpha'$ -Oxido-[2.4-dibenzyl-nortropinon]  $C_{21}H_{21}O_2N$ ,  $\begin{array}{c} H_3C-CH-CH-CH-C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \\ N \cdot R \quad CO \quad O \end{array}$  s. nebenstehende Formel (R = H).**

$\alpha,\alpha'$ -Oxido-[2.4-dibenzyl-tropinon]  $C_{23}H_{23}O_2N$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CH_3$ ). B. Aus Tropinon und Benzaldehyd beim Schütteln in absol. Äther in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat unter Kühlung (WILLSTÄTTER, B. 30, 2681, 2718). — Gelbliche Blättchen mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei ca. 115° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Ist in krystallwasserhaltigem Zustand leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, in wasserfreiem Zustand leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Salzsäure mit blutroter, in verd. Salzsäure mit kirschroter Farbe.

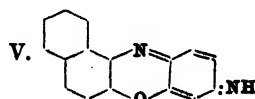
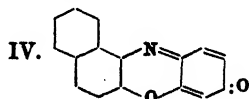
Hydroxymethylat  $C_{23}H_{23}O_2N = C_{23}H_{20}O_2N(CH_2)_2 \cdot OH$ . — Jodid  $C_{23}H_{20}O_2N \cdot I$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Oxido-[2.4-dibenzyl-tropinon] beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (WILLSTÄTTER, B. 30, 2719). Prismen (aus Alkohol). F: 186–187° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser unter Zersetzung.

**12. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-23}O_2N$ .****1. Oxo-Verbindungen  $C_{16}H_{16}O_2N$ .****1. 3.4-Benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16}H_{16}O_2N$ , Formel I, s. S. 121.**

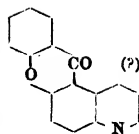
**3.4-Benzo-phenoxazon-(3)-imid, 3.4-Benzo-phenoxasim-(3)  $C_{16}H_{16}ON_2$ , Formel II.** Vgl. 2-Amino-3.4-benzo-phenoxazin, Syst. No. 4347.

**3.4-Benzo-phenthiazon-(2)  $C_{16}H_{16}ONS$ , Formel III, s. S. 122.****2. 3.4-Benzo-phenoxazon-(7)  $C_{16}H_{16}O_2N$ , Formel IV, s. S. 122.**

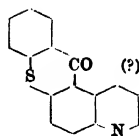
**3.4-Benzo-phenoxazon-(7)-imid, 3.4-Benzo-phenoxasim-(7)  $C_{16}H_{16}ON_2$ , Formel V.** Vgl. 7-Amino-3.4-benzo-phenoxazin, Syst. No. 4347.



3. **4'-Oxo-[chromeno-3',2':5.6(?) - chinolin]<sup>1)</sup>, [Chromono-3',2':5.6(?) - chinolin]<sup>1)</sup>, [Xanthono-2',1'(?):2.3-pyridin]<sup>1)</sup>** („Phenochinoxanthon“<sup>1)</sup>)  $C_{16}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-chinolin und Salicylsäure durch Destillation in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1644). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 188°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach grüner Fluoreszenz. —  $C_{16}H_9O_2N + HCl$ . Nadeln.



**1'-Thio-[chromono-3',2':5.6(?) - chinolin], 10'-Thio-[xanthono-2',1'(?):2.3-pyridin]** („Thioxanthonchinolin“)  $C_{16}H_9ONS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-10-thio-xanthon bei der Einw. von Glycerin. Schwefelsäure und Nitrobenzol bei 140–170° (MAYER, *B.* 42, 3058). — Gelbe Blätter (aus Ligroin oder Eisessig). *F.*: 167°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub in Natronlauge entsteht eine gelbgrüne Lösung, die bei Einw. von Luft das Ausgangsmaterial zurückliefert. —  $C_{16}H_9ONS + HCl$ . Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich zwischen 240° und 260°. Leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Benzol. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

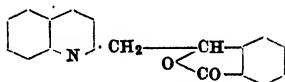


## 2. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_2N$ .

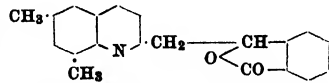
1. **5-Oxo-3-phenyl-4-cinnamal-isoxazolin, 3-Phenyl-4-cinnamal-isoxazolon-(5)**  $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH:C \begin{smallmatrix} \diagup \\ OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und Zimtaldehyd beim Kochen in Alkohol (WAHL, MEYER, *C. r.* 146, 638; *Bl.* [4] 3, 952). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 160° (Zers.).

2. **5-Oxo-2-phenyl-4-cinnamal-oxazolin, 2-Phenyl-4-cinnamal-oxazolon-(5)**  $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH:C \begin{smallmatrix} \diagup \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Hippursäure und Zimtaldehyd beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (ERLENMEYER, KUNLIN, *B.* 35, 384; E., MATTER, *A.* 337, 273). Beim Erwärmen von Cinnamal-hippursäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (E., M.). — Gelbe Nadeln. *F.*: 152° (E., M.). — Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Cinnamal-hippursäure zurückgebildet (E., K.; E., M.).

3. **2-[Phthalidyl-(3)-(methyl)-chinolin, ω-[Phthalidyl-(3)-chinaldin, 3-Chinaldyl-phthalid]**  $C_{18}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalaldehydsäure und Chinaldin beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Gegenwart von Zinkchlorid, neben Di-[phthalidyl-(3)-[chinolyl-(2)]-methan (Syst. No. 4445) (NENCKI, *B.* 29, 188). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 104° (N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (N.). Zeigt basische Eigenschaften (N.). — Bei Einw. von Brom in Benzol entsteht eine Verbindung  $C_{18}H_{13}O_2NBr_2$  [Blättchen; *F.*: 108°], die beim Erhitzen und nachfolgenden Verreiben mit konz. Schwefelsäure Chinophthalon (Bd. XXI, S. 542) liefert (EIBNER, LANGE, *A.* 315, 324, 346). —  $C_{18}H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$  (N.). —  $2C_{18}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Kristalle (N.).



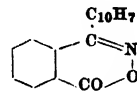
3. **6.8-Dimethyl-2-[phthalidyl-(3)-(methyl)-chinolin]**  $C_{20}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalaldehydsäure und 2.6.8-Trimethyl-chinolin beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Gegenwart von Zinkchlorid, neben Di-[phthalidyl-(3)-[6.8-dimethyl-chinolyl-(2)]-methan (Syst. No. 4445) (NENCKI, *B.* 29, 190). — Nadeln. *F.*: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in verd. Alkalilösungen.



## 13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{11}O_2N$ .

1. **6-Oxo-3-α-naphthyl-4.5-benzo-1.2-oxazin**  $C_{18}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-α-Naphthoyl-benzoesäure bei der Einw. von Hydroxylamin (GRAEBE, *B.* 29, 826). — Nadeln. *F.*: 175–176°. Unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen, löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen

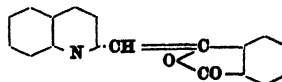


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

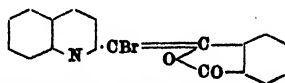


N- $\alpha$ -Naphthyl-phthalimid. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° in Phthalsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin zerlegt.

2. 2-[Phthalidyliden-methyl]-chinolin,  $\omega$ -Phthalidyliden-chinaldin, 3-Chinaldyliden-phthalid, *asymm. Chinophthalon, Isochinophthalon*  $C_{19}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Chinaldin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 100—160° (EIBNER, SIMON, B. 34, 2311; EI., MERKEL, B. 35, 2297; EI., B. 37, 3606). — Orangegelbe, monokline (RISS, B. 35, 2298) Tafeln (aus Alkohol); krystallisiert aus Chloroform oder Benzol in schwefelgelben, pleochroitischen Krystallen, die beim Aufbewahren im Lösungsmittel allmählich in die orangegelben Tafeln übergehen. F: 187° (EI., M., B. 35, 2298; 37, 3010, 3011). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (EI., M., B. 35, 2297). — Lagert sich beim Erhitzen auf 240—250° oder beim Kochen mit Benzaldehyd (EI., M., B. 35, 2298) (EI., M., B. 35, 2299) sowie bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung und Zerlegen der erhaltenen Natriumverbindung mit Wasser, Alkohol oder verd. Säuren (EI., M., B. 37, 3008; EI., B. 39, 2203) in Chinophthalon (Bd. XXI, S. 542) um. Wird durch Kaliumpermanganat in Aceton rasch oxydiert (EI., LÖBERING, B. 39, 2218). Liefert bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform *ms*-Brom-isochinophthalon (s. u.), mit überschüssigem Brom dessen Perbromid (s. u.) (EI., HOFMANN, B. 37, 3020). Gibt beim Kochen mit wäßr. Alkalilösungen [ $\omega$ -Chinolyl-(2)]-aceto-phenon-carbonsäure-(2) (EI., H., B. 37, 3011). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak, Anilin oder Phenylhydrazin auf 100° erhält man Chinaldin und Phthalamid bzw. Phthalanil bzw.  $\beta$ , $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (Bd. XXI, S. 502) (EI., M., B. 35, 2299). Wird beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge gespalten (EI., M., B. 35, 2300). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (EI., M., B. 35, 2298).



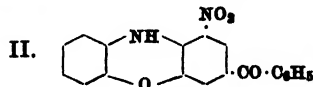
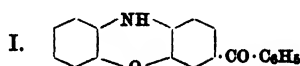
$\omega$ -Brom- $\omega$ -phthalidyliden-chinaldin, *ms*-Brom-isochinophthalon  $C_{19}H_{10}O_3NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Isochinophthalon (s. o.) bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3020). — Hellgelbe Nadeln. — Zersetzt sich von 170° an unter Bromabgabe. Liefert beim Erwärmen mit verd. Ammoniak Isochinophthalon zurück. — Perbromid. Ziegelrote Krystalle.



## 2. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{13}O_3N$ .

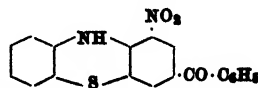
### 1. 2-Benzoyl-phenoxazin $C_{19}H_{13}O_3N$ , Formel I.

4-Nitro-2-benzoyl-phenoxazin  $C_{19}H_{11}O_4N_2$ , Formel II. B. Aus 3,5-Dinitro-4-[2-oxo-anilino]-benzophenon (Bd. XIV, S. 86) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (ULLMANN,



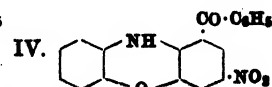
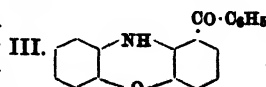
A. 366, 100). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 216°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit orangefarbener Farbe.

4-Nitro-2-benzoyl-phenoxazin  $C_{19}H_{11}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3,5-Dinitro-4-[2-mercapto-anilino]-benzophenon (Bd. XIV, S. 86) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ULLMANN, A. 366, 101). — Rotviolette Nadeln. Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol mit braunroter Farbe, löslich in Benzol und Eisessig mit weinroter Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

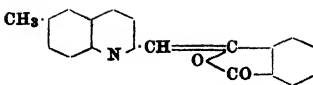


### 2. 4-Benzoyl-phenoxazin $C_{19}H_{13}O_3N$ , Formel III.

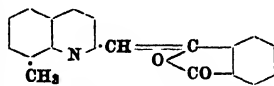
2-Nitro-4-benzoyl-phenoxazin  $C_{19}H_{11}O_4N_2$ , Formel IV. B. Aus 3,5-Dinitro-2-[2-oxo-anilino]-benzophenon (Bd. XIV, S. 86) beim Behandeln mit warmer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ULLMANN, BRODO, B. 39, 369). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol oder Toluol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther mit orangefarbener Farbe, leicht in siedendem Benzol und Chloroform mit orangefarbener Farbe. Löst sich in Alkohol auf Zusatz von starker Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Die bordeauxrote Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen blau.



3. **6-Methyl-2-[phthalidyliden-methyl]-chinolin**, p-Methyl-isochinophthalon  $C_{19}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,6-Dimethyl-chinolin beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3016, 3017). — Hellgelbe oder orangegelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 237°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung p-Methyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 548).

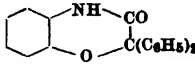


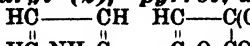
4. **8-Methyl-2-[phthalidyliden-methyl]-chinolin**, o-Methyl-isochinophthalon  $C_{19}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,8-Dimethyl-chinolin beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3016, 3017). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 235°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung o-Methyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 547).



### 3. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{15}O_2N$ .

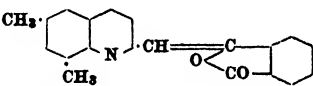
1. **3-Oxo-2,2-diphenyl-phenmorpholin, 2,2-Diphenyl-phenmorpholon-(3)**  $C_{20}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

2,2 - Diphenyl - 1 - thio - phenmorpholon - (3)  $C_{20}H_{15}ONS$  =    
  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-thiophenol mit Benzilsäure und Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 18). — Nadeln (aus Eisessig). F: 239°.

2. **2-[5-Oxo-4,4-diphenyl-dihydrofuryl-(2)]-pyrrol, α,α-Diphenyl-γ-[α-pyrrolyl]-Δ<sup>β,γ</sup>-crotonlacton**  $C_{20}H_{15}O_2N$  = . B. Neben

α,α-Diphenyl-β-[α-pyrrolyl]-propionsäure beim Erwärmen von 2-Acetyl-pyrrol mit Benzil in konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (ANGELI, B. 23, 1355; G. 20, 554). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 184°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

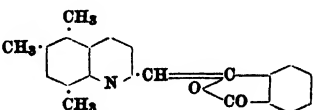
3. **6,8-Dimethyl-2-[phthalidyliden-methyl]-chinolin**, o,p-Dimethyl-isochinophthalon  $C_{20}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2,6,8-Trimethyl-chinolin mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3016; vgl. *Er.*, D.R.P. 158761; C. 1905 I, 910; *Frdl.* 8, 529). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 231° (*Er.*, H.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung o,p-Dimethyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 548) (*Er.*; *Er.*, H.).



### 4. 5,6,8-Trimethyl-2-[phthalidyliden-methyl]-

chinolin, o,p,ana-Trimethyl-isochinophthalon  $C_{21}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus

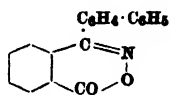
2,5,6,8-Tetramethyl-chinolin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3016; vgl. *Er.*, D.R.P. 158761; C. 1905 I, 910; *Frdl.* 8, 529). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 236° (*Er.*, H.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung o,p,ana-Trimethyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 548) (*Er.*; *Er.*, H.).



## 14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$ .

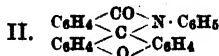
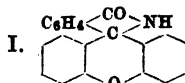
### 1. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{13}O_2N$ .

1. **6-Oxo-3-p-diphenyl-4,5-benzo-1,2-oxazin, Anhydro-[4'-phenyl-benzophenonoxim-carbonsäure-(2)]**  $C_{20}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Ammoniumsalz der 4'-Phenyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (KAISER, A. 287, 99). — Blättchen. F: 180°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Löslich in warmen Alkalilösungen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.



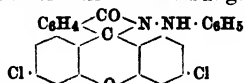
**2. Lactam der 2-[9-Amino-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{20}H_{15}O_2N$ , Formel I.

Lactam der 2-[9-Anilino-xanthyl]-benzoesäure, „Fluorananilid“  $C_{20}H_{15}O_2N$ , Formel II. B. Aus Fluoran (Bd. XIX, S. 146) beim Kochen mit Anilin und salzsaurem Anilin (ALBERT, B. 27, 2793). — Prismen (aus Essigester). F: 242° (A.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumhydroxyd und Zinkstaub in Alkohol in geringer Menge Hydrofluoransäure (Bd. XVIII, S. 316) (MEYER, LANGE, B. 40, 1460).



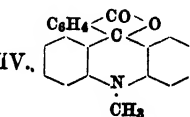
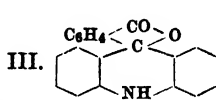
Anhydro-[2-(9-phenylhydrazino-xanthyl)-benzoesäure],  $C_{20}H_{15}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Fluoran (Bd. XIX, S. 146) beim Kochen mit Phenylhydrazin (MEYER, SAUL, B. 26, 1272). — Nadeln (aus Xylol). F: 285–287° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Ist gegen siedende verdünnte Säuren und Alkalilaugen beständig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus dieser Lösung ein schmutziggelber Niederschlag ab, der sich in Äther mit roter Farbe löst. Gibt auf Zusatz von Ferrichlorid zur Lösung in konz. Schwefelsäure langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen eine kirschrote Färbung.

Anhydro-[2-(3,6-dichlor-9-phenylhydrazino-xanthyl)-benzoesäure], „Fluoresceinchlorid-phenylhydrazid“, 3,6-Dichlorfluoran-phenylhydrazid  $C_{20}H_{10}O_2N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Fluoresceinchlorid (Bd. XIX, S. 147) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (GATTERMANN, B. 32, 1133). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 265°. Unlöslich in Alkalilaugen.

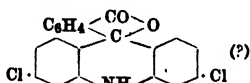


**3. Lacton der 2-[9-Oxy-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure**  $C_{20}H_{15}O_3N$ , Formel III.

Lacton der 2-[10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure  $C_{21}H_{15}O_3N$ , Formel IV. B. Aus den Salzen des {2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester}-hydroxymethylats (Bd. XXII, S. 112) beim Erwärmen mit Natronlauge (DECKER, HOCK, B. 37, 1009). Neben dem Lactam der 2-[10-Methyl-9-amino-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (Bd. XXIV, S. 234) beim Versetzen der Lösungen des Anhydrids oder der Salze des {2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure}-hydroxymethylats oder der Salze des {2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester-(oder-äthylester)-hydroxymethylats (Bd. XXII, S. 112) mit konz. Ammoniak (D., SCHENK, B. 39, 751). — Blätter und Würfel (aus Benzol oder Xylol). F: 245° (D., H.). Ist unzersetzt sublimierbar (D., H.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Xylol; sehr leicht löslich in Säuren (D., H.). Die sauren Lösungen fluorescieren (D., H.). — Liefert bei Einw. von rauchender Schwefelsäure das Sulfat des Cöramidonin-hydroxymethylats (Bd. XXI, S. 364) (D., A. 348, 248). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 120–140° das methylschwefelsaure Salz des {2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester}-hydroxymethylats (D., H., B. 37, 1012).



Lacton der 2-[3,6-Dichlor-9-oxy-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (?), „Fluoresceinchlorid-imid“  $C_{20}H_{10}O_3NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Fluoresceinchlorid (Bd. XIX, S. 147) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 190° bis 200° oder mit Ammoniumchlorid unter Zusatz von Kalk und Zinkchlorid auf 240–260° (Höchstes Farbw., D.R.P. 48980; Fvdl. 2, 82; vgl. MEYER, B. 33, 2571). Beim Erhitzen von 1 Tl. 3,6-Dichlor-10-thio-fluoran (Bd. XIX, S. 149) mit 15 Tln. konz. Ammoniak im Rohr auf 240–250° (WYLER, Dissertation [Zürich 1894], S. 23; vgl. M., B. 33, 2571). — Prismen mit  $1C_6H_5$  (aus Benzol). F: 233° (W.), 235° (H. F.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, in Chloroform und Benzol; unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (H. F.). — Zur Darstellung von roten und blauvioletten Farbstoffen durch Erhitzen mit Aminen auf 250–270° in Gegenwart von Zinkchlorid vgl. H. F.

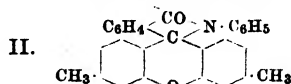
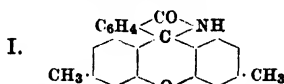


**2. 4-Oxo-2.5.5-triphenyl-oxazolin, 2.5.5-Triphenyl-oxazolon-(4)**  $C_{21}H_{15}O_2N$  =

$OC-N$   
 $(C_6H_5)_2C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzilsäure beim Schmelzen mit Benzonitril und kurzen Behandeln des abgekühlten Reaktionsgemisches mit konz. Schwefelsäure, neben  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Imino-benzoyloxy]-diphenylelessigsäure (JAPP, FINDLAY, Soc. 75, 1028). Aus  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Imino-benzoyloxy]-diphenylelessigsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat auf 150–160° oder in geringerer Menge beim Erhitzen für sich unter vermindertem Druck auf 200–210° (J., F.). — Krystalle (aus Essigester). F: 136°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. —

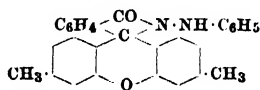
Bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit starker Essigsäure entsteht  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Imino-benzyloxy]-diphenylessigsäure. Liefert beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure Benzamid und Diphenylessigsäure.

### 3. Lactam der 2-[9-Amino-3.6-dimethyl-xanthyl]-benzoesäure $C_{22}H_{17}O_2N$ . Formel I.



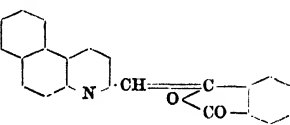
Lactam der 2-[9-Anilino-3.6-dimethyl-xanthyl]-benzoesäure  $C_{28}H_{21}O_2N$ , Formel II. B. Aus 3.6-Dimethyl-fluoran beim Kochen mit Anilin und Anilinhydrochlorid (LAMBRECHT, B. 42, 3595). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 229°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Anhydro-[2-(9-phenylhydrazino-3.6-dimethyl-xanthyl)-benzoesäure]  $C_{28}H_{22}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.6-Dimethyl-fluoran beim Kochen mit Phenylhydrazin (LAMBRECHT, B. 42, 3595). — Nadeln (aus Xylol). F: 240°. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol.



## 15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$ .

2-[Phthalidyliden-methyl]-5.6-benzo-chinolin,  $\omega$ -Phthalidyliden-5.6-benzo-chinaldin („ $\beta$ -Naphthoisoquinophthalon“)  $C_{22}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5.6-Benzo-chinaldin beim Erwärmen mit Phthal säureanhydrid auf dem Wasserbad (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3016; vgl. *Er.*, D. R. P. 158761; C. 1905 I, 910; *Frdl.* 8, 529). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 273° (*Er.*, H.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung  $\beta$ -Naphthoquinophthalon (Bd. XXI, S. 551) (*Er.*, H.; *Er.*).



## B. Dioxo-Verbindungen.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$ .

#### 1. Dioxo-Verbindung $C_6H_5O_3N = O < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ .

N.N'-Diphenyl-S.N-carbonyl-isothioharnstoff, „Carbonylsulfocarbanilid“  $C_{14}H_{10}ON_2S = S < \begin{smallmatrix} CO \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Phosgen auf N.N'-Diphenylthioharnstoff in Benzol (WILL, B. 14, 1486). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von N.N'-Diphenyl-S.N-thiocarbonyl-isothioharnstoff (S. 232) mit Quecksilberoxyd (FREUND, WOLF, B. 25, 1461). — Prismen (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 87° (Wl.), 84° (F., Wo.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (Wl.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) und Kohlenoxysulfid (Wl.). Liefert beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder alkoh. Natronlauge N.N'-Diphenyl-harnstoff (Wl.). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak Harnstoff und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Wl.). Bei Einw. von Anilin erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Wl.).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-S.N(oder S.N')-carbonyl-isothioharnstoff  $C_{15}H_{12}ON_2S = S < \begin{smallmatrix} CO \\ C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$  oder  $S < \begin{smallmatrix} CO \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff und Phosgen in Toluol (FREUND, WOLF, B. 25, 1466). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89° (Zers.). Löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und in heißem Alkohol und Eisessig.

N.N'-Di-p-tolyl-S.N-carbonyl-isothioharnstoff  $C_{16}H_{14}ON_2S = S < \begin{smallmatrix} CO \\ C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Phosgen in Benzol (WILL, B. 14, 1487). Beim Erwärmen von N.N'-Di-p-tolyl-S.N-thiocarbonyl-isothio-

harnstoff (s. u.) mit Quecksilberoxyd und Alkohol (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1465). — Nadeln. F: 116° (Wl.), 112° (F., Wo.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (Wl.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Di-p-tolyl-carbodiimid (Bd. XII, S. 955) und Kohlenoxysulfid (Wl.).

**N-Phenyl-N'-β-naphthyl-S.N(oder S.N')-carbonyl-isothioharnstoff**  $C_{15}H_{13}ON_2S=$   
 $S \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot C_{10}H_7) \end{array} N \cdot C_6H_5$  oder  $S \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{array} N \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus N-Phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff und Phosgen in Toluol (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1467). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**N<sup>a</sup>.N<sup>c</sup>-Diallyl-S<sup>1</sup>.N<sup>b</sup>-carbonyl-isodithiobiuret** (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* 30, 171)  $C_8H_{11}ON_2S_2 = S \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \end{array} N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Aus Allylsenfö und der Natriumverbindung des Carbamidsäure-äthylesters in absol. Äther (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* 95, 456). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Löslich in Soda-Lösung.

**N<sup>a</sup>.N<sup>c</sup>-Diphenyl-S<sup>1</sup>.N<sup>b</sup>-carbonyl-isodithiobiuret** (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* 30, 171)  $C_{15}H_{11}ON_2S_2 = S \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{array} N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylsenfö und der Natriumverbindung des Carbamidsäure-äthylesters in absol. Äther, neben N-Phenyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* 95, 455). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 234—235° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und siedendem Alkohol. Löslich in Soda-Lösung und in verd. Natronlauge; die Lösungen sind farblos. — Wird beim Erwärmen mit Alkalilaugen auf dem Wasserbad unter Bildung von Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Phenylsenfö, N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Anilin gespalten.

**N.N'-Diphenyl-S.N-thiocarbonyl-isothioharnstoff**  $C_{14}H_{10}N_2S_2 = S \begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{array} N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Thiophosgen in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1459). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, heißem Chloroform und heißem Aceton, unlöslich in Wasser. — Wird durch konz. Salzsäure bei 100° nicht verändert, bei 160° vollständig zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge (D: 1,4) Phenylsenfö und Anilin. Liefert beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Alkohol N.N'-Diphenyl-S.N-carbonyl-isothioharnstoff (S. 231). Beim Kochen mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-thioharnstoff.

**N.N'-Di-p-tolyl-S.N-thiocarbonyl-isothioharnstoff**  $C_{15}H_{14}N_2S_2 = S \begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{array} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Thiophosgen in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1465). — Nadeln (aus Äther). F: 109°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Anilin N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff.

**N.N'-Di-β-naphthyl-S.N-thiocarbonyl-isothioharnstoff**  $C_{22}H_{16}N_2S_2 = S \begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(:N \cdot C_{10}H_7) \end{array} N \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff und Thiophosgen in siedendem Benzol (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1466). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 152°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 224°. Ziemlich schwer löslich in heißem Benzol und Alkohol, leichter in Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Eisessig.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_3H_3O_3N$ .

1. **2,4-Dioxo-oxazolidin, Lactam der Aminoformyl-glykolsäure**  $C_3H_3O_3N =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$$

### A. Funktionelle Derivate des 2,4-Dioxo-oxazolidins.

3-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin, Lactam der Anilinoformyl-glykolsäure  
 $C_9H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Glykolsäure mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (LAMBLING, *Bl.* [3] 29, 122). Aus dem Carbanilsäurederivat der Glykolsäure (Bd. XII, S. 340) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (L., *Bl.* [3] 27, 444), beim Kochen mit Wasser (L., *C. r.* 127, 190; *Bl.* [3] 19, 783; 27, 445) und beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 150—160° (L., *Bl.* [3] 27, 445). Aus dem O-Carbanil-

säurederivat des Glykolsäureanilids (Bd. XII, S. 483) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (L., *Bl.* [3] 29, 123). — Mikroskopische Nadeln. F: 126° (L., *Bl.* [3] 27, 445). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser (L., *Bl.* [3] 27, 445). — Geht beim Auflösen in Soda-Lösung oder Alkalilauge vollständig, beim Kochen mit Wasser teilweise in das Carbanilsäurederivat der Glykolsäure über; über das Gleichgewicht der Reaktion mit Wasser vgl. L., *Bl.* [3] 27, 446.

*B. 4-Oxo-2-thion-oxazolidin.*

**4-Oxo-2-thion-oxazolidin, Lactam der Aminothioformyl-glykolsäure**  $C_2H_3O_2NS$   

$$\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge bei gelindem Erwärmen von Thiocarbaminyl-glykolsäure (Bd. III, S. 234) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] 79, 259). — Krystallinisches Pulver. F: 143° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Löslich in Soda-Lösung. — Läßt sich mit Barytwasser und Phenolphthalein titrieren.

*C. 2,4-Dioxo-thiazolidin (Senfölessigsäure) und Derivate.*

**2,4-Dioxo-thiazolidin, Lactam der Aminoformyl-thioglykolsäure, „Senfölessigsäure“**  $C_2H_3O_2NS$   

$$\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl.

LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1594; HANTZSCH, *B.* 20, 3129; ARAPIDES, *A.* 249, 27. — *B.* Beim Erwärmen von Thiocarbaminsäure-O-isoamylester mit Chloressigsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 73). Beim Erwärmen eines Gemisches von Chloressigsäure, Thioharnstoff und Wasser auf dem Wasserbad (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 9). Neben anderen Verbindungen beim Schmelzen von Carbaminyl-thioglykolsäure (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 11) und beim Kochen von Carbaminyl-thioglykolsäure mit konz. Salzsäure (KL., *B.* 10, 1350). Beim Kochen von Estern der Rhodanessigsäure mit starker Salzsäure (HEINTZ, *A.* 136, 232; KL., *B.* 10, 1350; WH., *B., Am.* 24, 76). Beim Eindampfen von Rhodanessigsäure-amid mit Salzsäure (MIOLATI, *G.* 23 I, 92). Beim Eindampfen von Rhodanmalonsäurediäthylester mit konz. Salzsäure (WH., *Am.* 26, 351). Beim Kochen von salzsaurem Pseudothiohydantoin (s. u.) mit Wasser (V., *J. pr.* [2] 9, 8). Neben Thioglykolsäure beim Erhitzen von Rhodanin (S. 242) mit Salzsäure auf 130° (KL., *Bihang* 10, No. 8, S. 12). — Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Äther). F: 128° (H., *A.* 136, 234), 125° bis 126° (KL., *B.* 10, 1353).  $K_{p_{10}}$ : 178,5—179° (WH., *B., Am.* 24, 73). Leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (H.; KL., *B.* 10, 1353). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 181; bei 0°, 18° und 25°: KANOLT, *Am. Soc.* 29, 1407; in absolutem und wäßrigem Alkohol bei 25°: HANTZSCH, VÖGGELEN, *B.* 35, 1003, 1007. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25° (aus der Leitfähigkeit):  $2,4 \times 10^{-7}$  (O.),  $1,8 \times 10^{-7}$  (KA.). — Liefert beim Behandeln mit Brom Bromessigsäure (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 5). Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° Thioglykolsäure (KL., *Bihang* 10, No. 8, S. 7). Beim Erwärmen mit wäßr. Silbernitrat-Lösung erhält man eine Verbindung aus Silbernitrat und dem Silberammoniumsalz der Thioglykolsäure (Bd. III, S. 245) (KL., *B.* 10, 1354). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130° 2,2-Dichlor-thiazolidon-(4) (AR., *A.* 249, 30). Beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (AR., *A.* 249, 28) oder beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther + Benzol (WH., *B., Am.* 24, 73) entsteht 3-Methyl-2,4-dioxo-thiazolidin. Liefert beim Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz der  $\alpha$ -[Aminoformyl-mercaptop]-zimtsäure (Bd. X, S. 305) (ANDREASCH, *M.* 10, 73). Kondensiert sich mit Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu 2,4-Dioxo-5-salicylal-thiazolidin (ZIPPER, *M.* 23, 964). — Ammoniumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°, 18° und 25°: KANOLT, *Am. Soc.* 29, 1409. —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NS}$ . Gelbes Pulver; wird am Sonnenlicht braun (WH., *B., Am.* 24, 73). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch Wasser teilweise hydrolysiert (KL., *B.* 10, 1353).

*Funktionelle Derivate des 2,4-Dioxo-thiazolidins.*

a) Derivate, die nur durch Veränderung der CO-Gruppen entstanden sind.

**4-Oxo-2-imino-thiazolidin, Pseudothiohydantoin**<sup>1)</sup>  $C_2H_3ON_2S$   

$$\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH} (\text{N}^3) \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, LANGE, *A.* 207, 128. —

<sup>1)</sup> Der für diese Verbindung neuerdings häufig gebrauchte Name Isothiohydantoin sollte (mit Rücksicht auf das früher so benannte 2-Oxo-4-imino-thiazolidin, S. 238) zugunsten des Namens Pseudothiohydantoin aufgegeben werden.

B. Bei der Einw. von Kaliumrhodanid in alkoholischer oder wäßriger Lösung auf Monochloracetyl-harnstoff, N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff oder N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff (FRERICHS, *Ar.* 237, 313, 321—326). Aus Thioharnstoff und Chloressigsäure beim Erhitzen für sich (MALY, *Sitzber. Akad. Wien. [math.-naturwiss. Klasse]* 67 II, 244; A. 168, 133; VOLHARD, A. 166, 383; J. pr. [2] 9, 6), in besserer Ausbeute beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf 80—90° (ANDREASCH, M. 8, 424) oder beim Aufbewahren in wäßriger oder alkoholischer Lösung (MULDER, B. 8, 1264). Entsteht in berechneter Menge bei kurzem Kochen von Chloressigsäure-äthylester mit Thioharnstoff in alkoh. Lösung (KLASON, B. 10, 1352; vgl. MU.). Bei der Einw. von Chloracetamid auf Thioharnstoff in alkoholischer (MU.) oder wäßriger (MALY, B. 10, 1853) Lösung. Beim Erhitzen von 2 Mol Thioharnstoff mit 1 Mol Dichloressigsäure in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung (DIXON, *Chem. N.* 67, 238; *Soc.* 63, 816). Aus Thioglykolsäure und Cyanamid beim Erwärmen der wäßr. Lösung (AN., B. 13, 1422). Aus Pseudothiohydantoinensäure (Bd. III, S. 251) bei längerem Aufbewahren in kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Soda-Lösung oder Salzsäure (MA., A. 169, 382). Bei Einw. von wäßr. Ammoniak auf Rhodanessigsäure-äthylester (FR., BECKURTS, *Ar.* 238, 11, 318) sowie bei Einw. von gasförmigem Ammoniak auf eine alkoh. Lösung von Rhodanacetamid (MIOLATI, G. 23 I, 94; FR., BE.). Beim Kochen von Pseudothiohydantoin-carbonsäure-(5)-äthylester mit Salzsäure oder Barytwasser (CONRAD, SCHMIDT, A. 265, 205).

Prismen oder Nadeln (aus Wasse-). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen auf 200° (MALY, *Sitzber. Akad. Wien* 67 II, 246; A. 168, 136); zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 205° (DIXON, *Soc.* 63, 817). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (MALY, *Sitzber. Akad. Wien* 67 II, 246; A. 168, 135). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 502,4 kcal/Mol (MATTIGNON, A. ch. [6] 28, 387).

Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) (MALY, B. 12, 967) oder bei der Einw. von nitrosen Gasen (MALY; HANTZSCH, BARTH, B. 35, 218) 5-Oximino-pseudothiohydantoin (S. 286). Gibt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure Chloressigsäure-sulfonsäure (Bd. III, S. 598) und Sulfoessigsäure-ureid (Bd. IV, S. 22) (ANDREASCH, M. 7, 165; B. 13, 1423). Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtes Pseudothiohydantoin tritt völlige Zersetzung ein unter Bildung von Essigsäure, Harnstoff und Schwefelsäure (CLAUS, B. 10, 825); leitet man dagegen Chlor in eine stark gekühlte Lösung von Pseudothiohydantoin in sehr verdünnter Salzsäure, so erhält man eine Verbindung  $C_2H_4O_2N_2S + H_2O$  (?) (undeutliche Nadeln; zersetzt sich langsam bei 110—120°; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Alkalilösungen unter Zersetzung) (KRAMPS, B. 13, 788). Die Einw. von Brom auf Pseudothiohydantoin in Eisessig-Lösung führt zu Pseudothiohydantoin dibromid (s. u.) (AN., M. 18, 90; vgl. MULDER, B. 8, 1263; KR.). Das Hydrochlorid zerfällt beim Kochen in wäßr. Lösung in Senfölessigsäure (S. 233) und Ammoniak (VOLHARD, J. pr. [2] 9, 8). Verhalten beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130°: CL. Wird durch langes Kochen mit Silberoxyd (MALY, *Sitzber. Akad. Wien* 67 II, 247; A. 168, 136), Bleioxyd oder Quecksilberoxyd in Wasser (VOL., A. 166, 384; J. pr. [2] 9, 7; E. SCHMIDT, *Ar.* 268 [1920], 234) nur sehr schwer angegriffen; bei der Einw. von Quecksilberoxyd in wäßrig-alkoholischem Ammoniak entstehen Oxalsäure, Guanidin und wenig Harnstoff (SCHM.). Zersetzt sich beim Kochen mit Barytwasser in Thioglykolsäure und Dicyandiamid (AN., B. 12, 1385). Beim Erhitzen mit Äthylbromid und Alkohol auf 130—140° entstehen Senfölessigsäure, Thioglykolsäure, deren Äthylester, Ammoniumbromid, Äthyläther und Kohlendioxyd (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 6; *Öf. Sv.* 1890, 89; *Ch. Z.* 14 PR., 200). Kondensiert sich mit Salicylaldehyd in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu 5-Salicylal-pseudothiohydantoin (ZIPSER, M. 23, 963).

$C_3H_4ON_2S + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (MALY, *Sitzber. Akad. Wien* 67 II, 244; A. 168, 133; B. 10, 1852). Schmilzt unter Zersetzung. —  $2C_3H_4ON_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Blättchen (VOLHARD, A. 166, 383). —  $C_3H_4ON_2S + H_2SO_4$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (ANDREASCH, M. 8, 422). —  $C_3H_4ON_2S + HNO_3$ . Nadeln oder Prismen (AN., M. 8, 422). — Silbersalz. Wurde von AN. (M. 8, 415) als Disilbersalz des Pseudothiohydantoin aufgefäßt. WUDICH (M. 44 [1923], 83, 87) schreibt ihm die Konstitution eines Disilbersalzes des Thioglykolsäure-ureids  $Ag_2C_3H_4O_2N_2S = Ag \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH) \cdot O \cdot Ag$  zu. B. Beim Eingießen einer warmen wäßrigen Pseudothiohydantoin-Lösung in ammoniakalische Silber-Lösung (AN.). Pulveriger Niederschlag. Nicht rein erhalten; zersetzt sich teilweise bei längerem Auswaschen (W.). — Pikrat  $C_3H_4ON_2S + C_6H_4O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (AN., M. 8, 423). — Oxalat  $C_3H_4ON_2S + C_2H_2O_4 + H_2O$ . Säulen oder Prismen (AN., M. 8, 423).

O-Methyl-N-[methylmercapto-acetyl]-isoharnstoff  $C_5H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. WUDICH, M. 44 [1923], 83. — B. Aus dem im Artikel Pseudothiohydantoin beschriebenen Silbersalz bei Einw. von Methyljodid in methyl-alkoholischer Lösung bei 50—70° (ANDREASCH, M. 8, 416; W.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 174° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (A.). Liefert beim Behandeln mit Bariumchlorat und Salzsäure Harnstoff (A.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Cyanamid (A.).

**Pseudothiohydantoindibromid**  $C_4H_4ON_2Br_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot SBr_2 \cdot C \cdot NH \end{array}$  (?). *B.* Durch Einw. von Brom auf Pseudothiohydantoin in Eisessig-Lösung (ANDREASCH, *M.* 18, 89). — Krystallpulver (aus Alkohol durch Äther). Zersetzt sich bei 182°. Sehr schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und heißem Alkohol. — Verliert alles Halogen beim Fällen mit Silbernitrat. Spaltet bei der Oxydation den Schwefel teils als solchen, teils als Schwefelsäure ab.

**N<sup>2</sup>-Methyl-pseudothiohydantoin**  $C_4H_6ON_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. die bei N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin (s. u.) zitierte Literatur. — *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in wäbr. Lösung (ANDREASCH, *M.* 8, 840). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Thioglykolsäure. Beim Einleiten von Stickoxyden in die wäbr. Lösung entsteht N<sup>2</sup>-Methyl-5-oximino-pseudothiohydantoin (S. 286).

**N<sup>2</sup>-Äthyl-pseudothiohydantoin**  $C_6H_8ON_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von N-Äthyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in wäbr. Lösung (ANDREASCH, *B.* 31, 137; *C.* 1899 II, 804). — Nadeln (aus Wasser). F: 144°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_6H_8ON_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Orangegelbe Nadeln. F: 157° (Zers.).

**N<sup>2</sup>-Allyl-pseudothiohydantoin**  $C_6H_8ON_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von N-Allyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in wäbr. Lösung (ANDREASCH, *M.* 2, 777). Durch mehrtägige Einw. von Thioglykolsäure auf eine wäbr. Lösung von Allylcyanamid (Bd. IV, S. 210) (A., *M.* 2, 780). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Das Hydrochlorid gibt beim Kochen mit Wasser ein gelbliches Öl (vermutlich 3-Allyl-2.4-dioxo-thiazolidin,  $\begin{array}{c} OC-N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{array}$ ) und Ammoniumchlorid. Gibt beim Kochen mit Alkalilaugen Thioglykolsäure. —  $C_6H_8ON_2S + HCl$ . Nadeln oder Prismen. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer löslich in Alkohol.

**N<sup>2</sup>-[β-Chlor-allyl]-pseudothiohydantoin**  $C_6H_8ON_2ClS = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CCl \cdot CH_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schmelzen von N-[β-Chlor-allyl]-thioharnstoff mit Chloressigsäure auf dem Wasserbad (DIXON, *Soc.* 79, 556). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 149° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Alkalilaugen Thioglykolsäure. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht ein bräunliches Öl (wahrscheinlich 3-[β-Chlor-allyl]-2.4-dioxo-thiazolidin,  $\begin{array}{c} OC-N \cdot CH_2 \cdot CCl \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{array}$ ), das durch siedende verdünnte Alkalilaugen unter Bildung von Thioglykolsäure und Ammoniak zersetzt wird. —  $C_6H_8ON_2ClS + HCl$ . Krystalle. F: 185–186° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Wasser in die Komponenten.

**N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin**  $C_8H_8ON_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 76; DIXON, *Soc.* 71, 625; WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* 24, 683; *Am.* 28, 127. — *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von Chloressigsäureanilid und Kaliumrhodanid (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* 238, 615; BE., *Fr.*, *J. pr.* [2] 66, 178; vgl. RIZZO, *G.* 28 I, 369). Aus Chloressigsäureanilid und Thioharnstoff in siedendem Alkohol (P. J. MEYER, *B.* 10, 1965). Aus Phenylcyanamid und Thioglykolsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (ANDREASCH, *M.* 2, 775). Durch Umsetzung von N-Phenyl-thioharnstoff mit Chloressigsäureäthylester in siedendem Alkohol (*M.*, *B.* 10, 1966), mit Chloressigsäureäthylester oder Chloracetamid in alkoh. Kalilauge (*R.*, *G.* 28 II, 70) oder mit Chloracetylchlorid in kaltem Aceton (DI., TAYLOR, *Soc.* 93, 21). Aus N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (*R.*, *G.* 28 II, 68), bei kurzem Kochen mit Eisessig und beim Kochen mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak (*M.*, *B.* 14, 1661). Beim Erhitzen von 3-Phenyl-pseudothiohydantoin (S. 239) auf 150° bis 155° (WH., *J.*, *Am.* 28, 143).



Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (CONDIT, *Am.* 28, 144; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 625). F: 178° (P. J. MEYER, *B.* 10, 1966; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 144), 177–178° (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 93, 22). Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Äther sowie in Säuren (M., *B.* 10, 1966; 14, 1861 Anm.). — Spaltet beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure Anilin, aber kein Ammoniak ab (LANGLET, *Of. Sv.* 1895, 76). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Phenyl-2,4-dioxo-thiazolidin, 2,4-Dioxo-thiazolidin, Anilin und Ammoniak (M., *B.* 14, 1662; L.; WH., Jo., *Am.* 28, 124; *Am. Soc.* 24, 682). Beim Behandeln mit verd. Natronlauge entsteht ein Natriumsalz, das aus Wasser in Tafeln krystallisiert und bei Einw. von Kohlendioxyd oder Essigsäure N<sup>3</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin zurückliefert (WH., Jo.). Liefert bei Einw. von Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Benzyl-anilino-thiazolon-(4) (Syst. No. 4383) (WH., Jo.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in siedender Natriumäthylat-Lösung zu N<sup>3</sup>-Phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin (S. 271) (WH., JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 366). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid in Benzol ein Diacetylderivat (s. u.) (WH., Jo.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (Zers.) (WH., Jo.); zersetzt sich bei 230° (DI., T., *Soc.* 93, 21). Unlöslich in Benzol (WH., Jo.).

Diacetylderivat  $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5ON_2S(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von N<sup>3</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 146). — Prismen (aus Benzol). F: 161–162°. Unlöslich in kalten verdünnten Alkaliläugen; wird beim Erwärmen unter Rückbildung von N<sup>3</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin gelöst.

N<sup>3</sup>-o-Tolyl-pseudothiohydantoin  $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus Chloracetylthiocarbimid  $CH_3Cl \cdot CO \cdot NCS$  (erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Chloracetylchlorid, Bleirhodanid, Toluol und Sand) und o-Toluidin in Benzol (DIXON, *Soc.* 71, 621). Durch Umsetzung von N-o-Tolyl-thioharnstoff mit Chloressigsäureäthylester in siedendem Alkohol (D., *Soc.* 71, 623). Aus 3-o-Tolyl-pseudothiohydantoin (S. 240) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt und bei längerem Kochen mit Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 149). — Prismen (aus Wasser). F: 144–145° (korr.) (D.). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und heißem Alkohol; leicht löslich in Salzsäure (D.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-o-Tolyl-2,4-dioxo-thiazolidin (S. 239) (D.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Thioglykolsäure (D.). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 190° orange; schmilzt unter Zersetzung bei 212–213° (unkorr.) (D.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Diacetylderivat  $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_{10}H_8ON_2S(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von N<sup>3</sup>-o-Tolyl-pseudothiohydantoin mit Acetanhydrid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 149). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91–92°. Sehr leicht löslich in Benzol. Unlöslich in kalten Alkaliläugen.

N<sup>3</sup>-p-Tolyl-pseudothiohydantoin  $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Neben Pseudothiohydantoin aus Chloracet-p-toluidid und Thioharnstoff in siedendem Alkohol (P. J. MEYER, *B.* 10, 1966). Aus 3-p-Tolyl-pseudothiohydantoin (S. 240) bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 152). — Nadeln und Prismen. F: 183° (M.; WH., J.).

Diacetylderivat  $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_{10}H_8ON_2S(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von N<sup>3</sup>-p-Tolyl-pseudothiohydantoin mit Acetanhydrid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 152). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 163–164°.

N<sup>3</sup>-β-Phenäthyl-pseudothiohydantoin  $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus N-β-Phenäthyl-thioharnstoff und Chloressigsäure in siedendem Alkohol (NEUBERT, *B.* 19, 1823). —  $C_{11}H_{12}ON_2S + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

N<sup>3</sup>-[3,4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin  $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus Rhodanessigsäure-asymm.-o-xylylid (Bd. XII, S. 1104) beim Erhitzen mit Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 153). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°. Löslich in Alkaliläugen, durch Essigsäure fällbar.

N<sup>3</sup>-[2,4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin  $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ H_3C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von N-[2,4-Di-

methyl-phenyl]-isothioharnstoff-S-essigsäure (Bd. XII, S. 1122) mit Eisessig auf dem Wasserbad (JOHNSON, *Am. Soc.* 25, 490). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge ein in Tafeln krystallisierendes Natriumsalz. Liefert mit Acetanhydrid bei 100° N<sup>3</sup>-[2,4-Dimethyl-phenyl]-3-acetyl-pseudothiohydantoin (S. 241).

**N<sup>3</sup>-[2,5-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>S =

OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Chloressigsäure-p-xylylid mit Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 154, 156). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 161—162°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge, durch Kohlendioxyd fällbar.

**N<sup>3</sup>-[4-Isopropyl-benzyl]-pseudothiohydantoin, N<sup>3</sup>-Cuminy]-pseudothiohydantoin** C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von Cuminythioharnstoff (Bd. XII, S. 1174) mit Chloressigsäure in Alkohol (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 933). — Hydrochlorid. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—235°.

**N<sup>3</sup>-β-Naphthyl-pseudothiohydantoin** C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von N-β-Naphthyl-isothioharnstoff-S-essigsäure (Bd. XII, S. 1295) mit Eisessig auf dem Wasserbad (JOHNSON, *Am. Soc.* 25, 487). Aus 3-β-Naphthyl-pseudothiohydantoin (S. 241) bei mehrstündigem Kochen mit verd. Alkohol oder bei kurzem Kochen mit starker Salzsäure (J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214° (Zers.). Schwer löslich in Benzol.

**N<sup>3</sup>-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Chloressigsäure-p-phenetidid mit Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 157; vgl. GROTHE, *Ar.* 238, 612). Beim Erhitzen von 3-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin (S. 241) auf 140—145° (WH., J.). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder aus Benzol + Petroläther). F: 163—164° (WH., J.), 164—165° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin (G.; WH., J.).

**N<sup>3</sup>-Methylanilinoformyl-pseudothiohydantoin** C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·CO·N(CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Beim Schmelzen von c-Methyl-c-phenyl-monothiobiuret (Bd. XII, S. 418) mit Chloressigsäure (DIXON, *Soc.* 75, 403). — Gelbliches Pulver. F: 199—200° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Leicht löslich in konz. Salzsäure und in verd. Alkaliläugen.

**N<sup>3</sup>-Äthylanilinoformyl-pseudothiohydantoin** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·CO·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Beim Schmelzen von c-Äthyl-c-phenyl-monothiobiuret (Bd. XII, S. 423) mit Chloressigsäure (DIXON, *Soc.* 75, 406). — Gelbliches Pulver. F: 184—185° (korr.) unter Rotfärbung.

**N<sup>3</sup>-Diphenylaminoformyl-pseudothiohydantoin** C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·CO·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Beim Schmelzen von c,c-Diphenyl-monothiobiuret (Bd. XII, S. 429) mit Chloressigsäure (DIXON, *Soc.* 75, 398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185° (korr.) unter Rotfärbung. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in kalten Alkaliläugen. — Gibt beim Kochen mit Alkaliläugen Thioglykolsäure.

**N<sup>3</sup>-Benzylanilinoformyl-pseudothiohydantoin** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S =  
OC—NH  
H<sub>3</sub>C·S·C:N·CO·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. desmotrope Formen. B. Beim Schmelzen von c-Phenyl-c-benzyl-monothiobiuret (Bd. XII, S. 1054) mit Chloressigsäure (DIXON, *Soc.* 75, 409). — Gelbliches Pulver. F: 194—195° (korr.) unter Rotfärbung. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Thioglykolsäure.

**N<sup>1</sup>-Anisoyl-pseudothiohydantoin**  $C_{11}H_{10}O_3N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schmelzen von N-Anisoyl-thioharnstoff (Bd. X, S. 166) mit Chloressigsäure (DIXON, *Soc.* 75, 386). — Gelbliches Pulver. Sintert bei 222°, zersetzt sich bei 230° (unkorr.). Fast unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Kalilauge mit roter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Thioglykolsäure.

**N<sup>2</sup>-[4-Dimethylamino-phenyl]-pseudothiohydantoin**  $C_{11}H_{13}ON_3S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Umsetzung von N-[4-Dimethylamino-phenyl]-thioharnstoff mit chloressigsaurem Ammonium und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 370). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Sintert bei 210°, schmilzt bei 222°.

**2-Oxo-4-imino-thiazolidin (Isothiohydantoin)<sup>1)</sup>**  $C_3H_4ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} : \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von starker Schwefelsäure auf Rhodanessigsäureamid bei gewöhnlicher Temperatur (MIOLATI, *G.* 23 I, 93). — Nadeln (aus Äther). F: 71°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) Funktionelle Derivate des 2,4-Dioxo-thiazolidins, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppe bzw. dieser und der CO-Gruppen.

**3-Methyl-2,4-dioxo-thiazolidin**  $C_4H_6O_2NS =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 2,4-Dioxo-thiazolidin beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (ARAPIDES, *A.* 249, 28) oder beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther + Benzol (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 73). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 37–39° (WH., B.). Kp<sub>15</sub>: 131–132° (WH., B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (A.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Thioglykolsäure und Methylamin (A.).

**3,N<sup>2</sup>-Dimethyl-pseudothiohydantoin**  $C_5H_8ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . *B.* Beim Erwärmen von N,N'-Dimethyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (ANDREASCH, *M.* 8, 408). — Prismen (aus Wasser). F: 71°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Kochen mit Alkaliläugen Thioglykolsäure.

**N<sup>2</sup>(oder 3) - Methyl - 3(oder N<sup>2</sup>) - äthyl - pseudothiohydantoin**  $C_6H_{10}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . *B.* Durch Erwärmen von N-Methyl-N'-äthyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (ANDREASCH, *C.* 1899 II, 804; vgl. A., B. 31, 137). — Nadeln. F: 44°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton.

**3,N<sup>2</sup>-Diäthyl-pseudothiohydantoin**  $C_7H_{12}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . *B.* Beim Erwärmen von N,N'-Diäthyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (ANDREASCH, B. 31, 137; C. 1899 II, 804). — Nadeln. F: 41°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**N<sup>2</sup>(oder 3) - Methyl - 3(oder N<sup>2</sup>) - allyl - pseudothiohydantoin**  $C_7H_{10}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$ . *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure (ANDREASCH, *C.* 1899 II, 804). — Öl.

**N<sup>2</sup>(oder 3) - Äthyl - 3(oder N<sup>2</sup>) - allyl - pseudothiohydantoin**  $C_8H_{12}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$ . *B.* Durch Erwärmen von N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure (ANDREASCH, B. 31, 137; C. 1899 II, 805). — Gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

**3-Phenyl-2,4-dioxo-thiazolidin, Lactam der Anilinoformyl-thioglykolsäure (Phenylsenfölglykolid)**  $C_9H_7O_2NS =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 64, 74; WH., JOHNSON, *Am.* 28, 124; *Am. Soc.* 24, 682. — *B.* Beim Er-

<sup>1)</sup> Vgl. S. 233 Anm.

hitzen von Chloressigsäure mit Thiocarbanilsäure-O-äthylester (LIEBERMANN, A. 207, 137; WH., B., *Am.* 24, 74), mit N,N'-Diphenyl-thioharnstoff in Alkohol (LANGE, B. 12, 597), mit Dithiocarbanilsäure-äthylester in sehr verd. Alkohol (EVERS, B. 21, 975) oder mit Phenylsenfölin Gegenwart von etwas Alkohol oder Äther auf 160° (LIE., A. 207, 140). Beim Kochen von N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure mit verd. Salzsäure (P. J. MEYER, B. 14, 1662). Aus S-[Äthoxy-phenylimino-methyl]-thioglykolsäure-amid bei der Einw. von Acetanhydrid (RIZZO, G. 28 I, 366). Beim Kochen von N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin (S. 235) mit verd. Salzsäure (M., B. 14, 1662; LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 76), neben 2,4-Dioxo-thiazolidin (WH., J., *Am.* 28, 124; *Am. Soc.* 24, 682). Beim Kochen von 3,N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin (s. u.) mit verd. Salzsäure (LANGE, B. 12, 598). — Nadeln und Blättchen (aus Wasser). F: 148° (LANGE; M.; LIE.), 147—148° (WH., B., *Am.* 24, 74). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser (LANGE). Löst sich allmählich in starken Säuren und Alkalilauge (LIE.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Thioglykolsäure und Anilin (LIE.; E., B. 21, 975). Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin in Alkohol 3-Phenyl-2,4-dioxo-5-benzal-thiazolidin (RUHEMANN, *Soc.* 95, 120). Beim Behandeln mit Piperidin erhält man Thioglykolsäure und N-Phenyl-N'-pentamethylen-harnstoff (Bd. XX, S. 54) (R.).

**3-Phenyl-pseudothiohydantoin**  $C_9H_9ON_2S = \begin{matrix} OC-N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ . B. Aus Rhodanessigsäure-anilid bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 141). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol oder Alkohol). Rhombisch (CONDIT, *Am.* 28, 142; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 626). F: 148° unter Rotfärbung. — Geht beim Erhitzen auf 150—165° oder bei längerem Erhitzen auf 100° in N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin (S. 235) über; N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin entsteht auch, neben N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, beim Kochen mit verd. Alkohol. Löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung von N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure. Liefert beim Erwärmen mit Thioessigsäure in Benzol oder mit Acetanhydrid 3-Phenyl-N<sup>2</sup>-acetyl-pseudothiohydantoin. —  $C_9H_9ON_2S + HCl$ . F: 192—193° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 180°.

**N<sup>2</sup>(oder 3)-Äthyl-3(oder N<sup>2</sup>)-phenyl-pseudothiohydantoin**  $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} H_2C-N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$  oder  $\begin{matrix} H_2C-N\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Durch Erwärmen von N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure in alkoh. Lösung (ANDREASCH, B. 31, 137; C. 1899 II, 805). — Gelbliches Öl.

**3,N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin**  $C_{15}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} OC-N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Aus N,N'-Diphenyl-thioharnstoff beim Kochen mit Chloressigsäure in alkoh. Lösung (LANGE, B. 12, 596) oder beim Schmelzen mit Chloressigsäure oder Bromessigsäure (POZZI-ESCOT, C. r. 139, 1032). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176° (LA.), 174° (P.-E.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (LA.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol (LA.). Löslich in konz. Mineralsäuren, durch Wasser fällbar (LA.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Phenyl-2,4-dioxo-thiazolidin und Anilin (LA.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge N,N'-Diphenyl-harnstoff und Thioglykolsäure (LA.; LIEBERMANN, A. 207, 123; P.-E.). Kondensiert sich mit Salicylaldehyd in alkal. Lösung zu 3,N<sup>2</sup>-Diphenyl-5-salicylal-pseudothiohydantoin (ANDREASCH, ZIFSER, M. 24, 516). —  $2C_{15}H_{12}ON_2S + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln oder Prismen. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (LA.).

**3-Phenyl-N<sup>2</sup>-acetyl-pseudothiohydantoin**  $C_{11}H_{10}O_2N_2S = \begin{matrix} OC-N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Aus 3-Phenyl-pseudothiohydantoin und Thioessigsäure in siedendem Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 143). Aus 3-Phenyl-pseudothiohydantoin, aus Rhodanessigsäure-anilid und aus N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure beim Erwärmen mit Acetanhydrid (WH., J.). — Prismen (aus Alkohol). F: 191—192°.

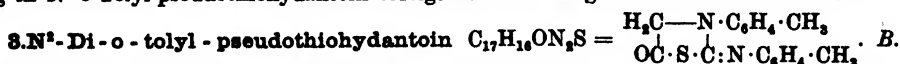
**3-[3-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin**  $C_9H_7O_3N_3S = \begin{matrix} H_2C-N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ OC\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] mit Kaliumrhodanid in Benzol (JOHNSON, *Am. Soc.* 25, 491). — Tafeln (aus Alkohol). F: 183—184°. — Gibt beim Auflösen in kalter verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure 3-Nitro-phenylecyanamid.

**3-o-Tolyl-2,4-dioxo-thiazolidin (o-Tolylsenfölglykolid)**  $C_{10}H_9O_2NS = \begin{matrix} OC-N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 74; WH., JOHNSON, *Am.* 28, 124. — B. Beim Erhitzen von o-Tolylsenfölin mit Chloressigsäure und etwas Alkohol

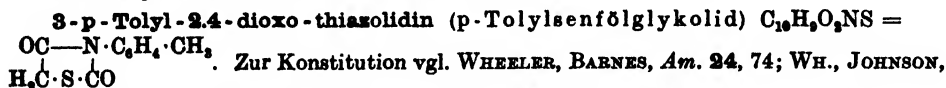
auf  $150^\circ$  (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1580). Aus o-Tolyl-dithiocarbamidsäure-äthylester und Chlor-essigsäure in siedendem verdünntem Alkohol (EVERS, *B.* 21, 976). Beim Kochen von  $N^2$ -o-Tolyl-pseudothiohydantoin mit verd. Salzsäure (DIXON, *Soc.* 71, 623). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F:  $120^\circ$  (V.; E.),  $119-120^\circ$  (korr.) (D.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (V.); leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Wasser (D.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser o-Toluidin und Thio-glykolsäure (V.).



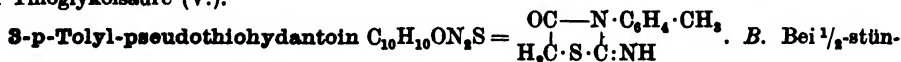
essigsäure-o-toluidid bei  $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen auf  $110^\circ$  (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 148). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei  $131-132^\circ$ , erstarrt wieder unter Umwandlung in  $N^2$ -o-Tolyl-pseudothiohydantoin (S. 236) und schmilzt erneut bei  $142-145^\circ$ . Die Umwandlung in  $N^2$ -o-Tolyl-pseudothiohydantoin erfolgt auch bei längerem Kochen mit Benzol.



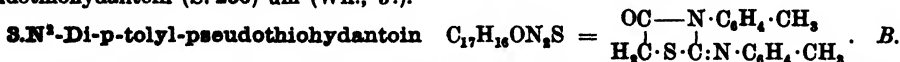
Aus  $N,N'$ -Di-o-tolyl-thioharnstoff beim Erwärmen mit Chloressigsäure in alkoh. Lösung (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 369) oder beim Schmelzen mit Chloressigsäure oder Bromessigsäure (POZZI-ESCOOT, *C. r.* 139, 1032). — Prismen (aus Alkohol). F:  $151-152^\circ$  (WH., J.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Toluol, Chloroform und siedendem Alkohol (P.-E.). Unlöslich in Alkalien (WH., J.A.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Alkalilaugen  $N,N'$ -Di-o-tolyl-harnstoff und Thio-glykolsäure (P.-E.).



*Am.* 28, 124. — B. Beim Erhitzen von p-Tolylsenfölglykolid mit Chloressigsäure und etwas Alkohol im Rohr auf  $150^\circ$  (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). Aus p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-äthylester und Chloressigsäure in siedendem verdünntem Alkohol (EVERS, *B.* 21, 976). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F:  $162^\circ$  (V.),  $159^\circ$  (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (V.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser p-Toluidin und Thio-glykolsäure (V.).



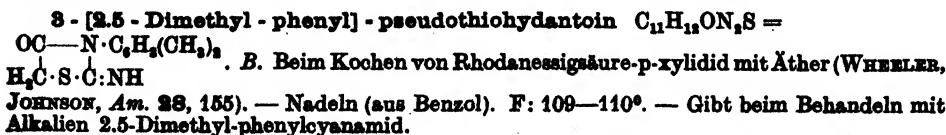
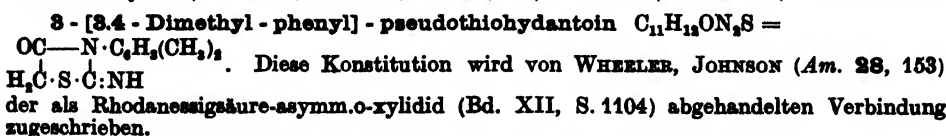
digem Kochen von Chloressigsäure-p-toluidid mit Kaliumrhodanid in Alkohol (GROTHE, *Ar.* 238, 611; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 126, 151). Beim Erhitzen von Rhodanessigsäure-p-toluidid (Bd. XII, S. 961) auf den Schmelzpunkt (WH., J., *Am.* 28, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $125-126^\circ$  (G.; WH., J.). Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln (G.). — Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad in  $N^2$ -p-Tolyl-pseudothiohydantoin (S. 236) um (WH., J.).

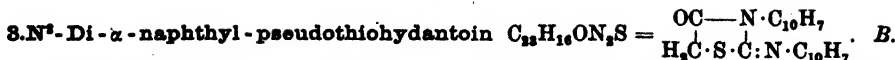


Durch Schmelzen von  $N,N'$ -Di-p-tolyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure oder Bromessigsäure (POZZI-ESCOOT, *C. r.* 139, 1032). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $115^\circ$ . — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Alkalilaugen  $N,N'$ -Di-p-tolyl-harnstoff und Thio-glykolsäure.

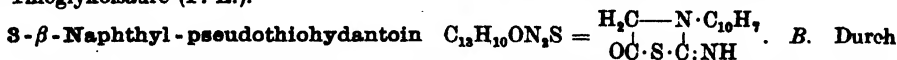


Aus 3-p-Tolyl-pseudothiohydantoin durch Erwärmen mit Thioessigsäure in Benzol oder mit Acetanhydrid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 151). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $175-176^\circ$ .

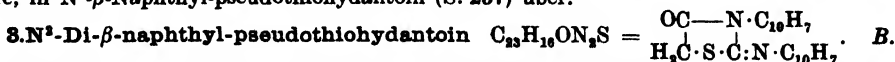




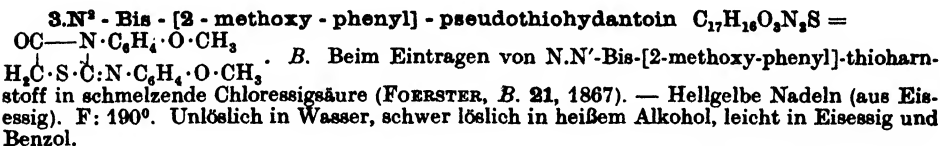
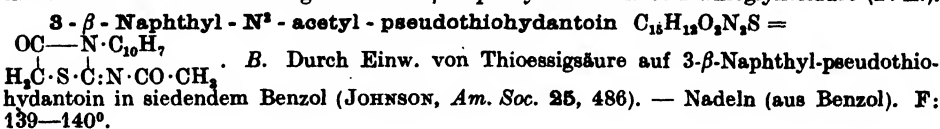
Beim Schmelzen von N.N'-Di- $\alpha$ -naphthyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure oder Bromessigsäure (EVERS, B. 21, 974; Pozzi-Escot, C. r. 139, 1032). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 176° (E.), 183° (P.-E.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (E.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Alkalilaugen N.N'-Di- $\alpha$ -naphthyl-harnstoff und Thioglykolsäure (P.-E.).



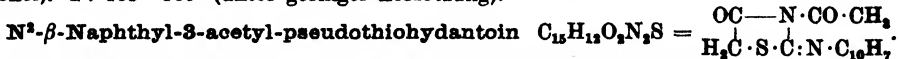
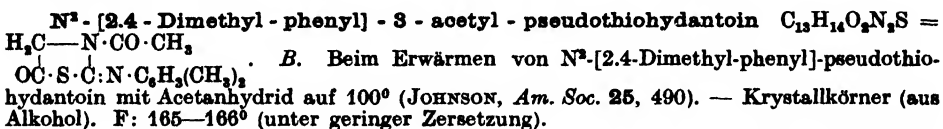
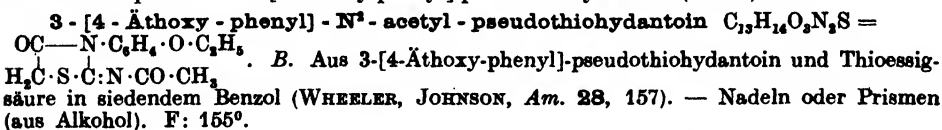
Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloressigsäure- $\beta$ -naphthylamid in siedendem Alkohol (JOHNSON, Am. Soc. 25, 485). — Prismen (aus Alkohol). F: 147°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, besser beim Kochen mit verd. Alkohol oder beim Aufkochen mit starker Salzsäure, in N<sup>2</sup>- $\beta$ -Naphthyl-pseudothiohydantoin (S. 237) über.



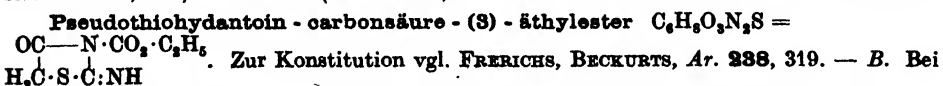
Beim Schmelzen von N.N'-Di- $\beta$ -naphthyl-thioharnstoff mit Chloressigsäure oder Bromessigsäure (EVERS, B. 21, 974; Pozzi-Escot, C. r. 139, 1032). — F: 174° (E.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Alkalilaugen N.N'-Di- $\beta$ -naphthyl-harnstoff und Thioglykolsäure (P.-E.).



B. Beim Kochen von Chloressigsäure-p-phenetidid mit Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, JOHNSON, Am. 28, 156). — Krystalle (aus Benzol). F: 128°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in N<sup>2</sup>-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin (S. 237) über.



B. Beim Erwärmen von N<sup>2</sup>- $\beta$ -Naphthyl-pseudothiohydantoin mit Acetanhydrid (JOHNSON, Am. Soc. 25, 487). — Nadeln (aus Benzol). F: 142—143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.



1—2-stündigem Kochen von Chloracetyl-carbamidsäure-äthylester mit Kaliumrhodanid in Alkohol (F., Ar. 237, 304). Bei 1-stündigem Kochen von Rhodanacetyl-carbamidsäure-äthylester (Bd. III, S. 258) mit Wasser (F., Ar. 237, 307). Aus Pseudothiohydantoin beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und alkoh. Kalilauge bei 50° (F., B., Ar. 238, 318). — Krystallwarzen (aus Alkohol oder Wasser). F: 174° (F.). Schwer löslich in Äther und

Essigester; sehr leicht löslich in Natronlauge (F.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Thioglykolsäure (F.).

**Pseudothiohydantoin - carbonsäure - (3) - isoamylester**  $C_9H_{14}O_3N_2S =$   
 $OC-N \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ . B. Beim Kochen von Rhodanacetyl-carbamidsäure-isoamylester  $H_2C \cdot S \cdot C \cdot NH$  (Bd. III, S. 258) mit verd. Alkohol (FRERICHS, *Ar.* 237, 312; vgl. F., BECKURTS, *Ar.* 238, 319). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 147° (F.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Thioglykolsäure (F.).

**Pseudothiohydantoin - carbonsäure - (3) - amid**  $C_4H_5O_2N_2S =$   $OC-N \cdot CO \cdot NH_2$   
 $H_2C \cdot S \cdot C \cdot NH$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Chloracetylharnstoff (Bd. III, S. 62) mit Kaliumrhodanid in Alkohol (FRERICHS, *Ar.* 237, 313, 318; vgl. F., BECKURTS, *Ar.* 238, 319). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F.). Unlöslich oder fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge und Soda-Lösung; durch Salzsäure unverändert fällbar (F.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Thioglykolsäure (F.).

**Pseudothiohydantoin - carbonsäure - (3) - methylamid**  $C_5H_7O_2N_2S =$   
 $OC-N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff mit Kaliumrhodanid in wäßriger oder alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* 237, 322, 324; vgl. F., BECKURTS, *Ar.* 238, 319). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol (F.). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge Thioglykolsäure (F.).

**Pseudothiohydantoin - carbonsäure - (3) - anilid**  $C_{10}H_9O_2N_2S =$   
 $OC-N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff mit Kaliumrhodanid in Alkohol (FRERICHS, *Ar.* 237, 326, 329; vgl. F., BECKURTS, *Ar.* 238, 319). — Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (F.). Leicht löslich in Natronlauge (F.).

**3-Anilino-pseudothiohydantoin**  $C_9H_9ON_2S =$   $OC-N \cdot NH \cdot C_6H_5$   
 $H_2C \cdot S \cdot C \cdot NH$ . Zur Konstitution vgl. FRERICHS, FÖRSTER, *A.* 371 [1910], 237. — B. Bei 6—7-stündigem Kochen von Rhodanessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol (HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1156; F., F., *A.* 371, 245). Aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 294) und Chloressigsäure in siedendem Wasser (F., F., *A.* 371, 246). — Säulen (aus Alkohol). F: 176° (H., K.; F., F.). Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Isoamylalkohol (H., K.). Leicht löslich in Kalilauge; die Lösung färbt sich infolge Oxydation violett und scheidet bei genügender Konzentration ein farbloses Kaliumsalz aus (F., F.). — Wird durch alkoh. Salzsäure unter Bildung von Phenylhydrazin gespalten (H., K.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure nach HARRIES, KLAMT mit blauer, beim Verdünnen verschwindender Farbe, nach FRERICHS, FÖRSTER mit grüner, nach kurzer Zeit in Blau übergehender Farbe. —  $C_9H_9ON_2S + HCl$ . Nadeln. F: 190° (H., K.). Löslich in 10 Tln. heißem Wasser, leichter in Alkohol.

Verbindung  $C_9H_9ON_2S$ . B. Aus 3-Anilino-pseudothiohydantoin durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1158). — Nicht rein erhalten. Krystallinisch. Färbt sich bei 75° schwarz, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 130°. Wird an der Luft violett. Leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

#### D. 4-Oxo-2-thion-thiazolidin (Rhodanin) und Derivate.

**4-Oxo-2-thion-thiazolidin, Rhodanin (Rhodaninsäure)**  $C_3H_3ONS_2 =$   $OC-NH$   
 $H_2C \cdot S \cdot CS$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit Ammoniumrhodanid und Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 2). Beim Erwärmen von Chloressigsäureäthylester und dithiocarbamidsäurem Ammonium mit Alkohol und etwas Salzsäure (MIOLATI, *A.* 262, 85). Beim Sättigen einer Lösung von Thioglykolsäure und Kaliumrhodanid in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (FREYDL, *M.* 10, 83). Aus Thiocarbaminyl-thioglykolsäure (Bd. III, S. 252) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Aufbewahren in wäßriger oder saurer Lösung (HOLMBERG, *B.* 39, 3069; *J. pr.* [2] 79, 261, 265). Aus Rhodanessigsäure und Rhodanwasserstoff beim Verdunsten der äther. Lösungen oder aus deren Salzen beim Ansäuern der wäßrigen

Lösungen mit Schwefelsäure (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 11). Durch Sättigen einer warmen alkoholischen Lösung von Rhodanessigsäureäthylester mit Schwefelwasserstoff, Zufügen von etwas Salzsäure und nachfolgendes Eindampfen (M., A. 262, 86). Beim Kochen von Thiocarbaminyl-thioglykolsäureäthylester mit Alkohol oder Wasser (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 53). Beim Erhitzen von Pseudothiohydantoin (S. 233) mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol im Rohr auf 160° (M., A. 262, 84). — Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 168—170° (Zers.) (N., *J. pr.* [2] 16, 7), 168—169° (Zers.) (H., B. 39, 3069; *J. pr.* [2] 79, 265), 166—167° (Zers.) (M., A. 262, 85). 1 l bei 25° gesättigter wäßriger Lösung enthält 2,25 g (H., *J. pr.* [2] 79, 265). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther sowie in Alkalien und Ammoniak (N., *J. pr.* [2] 16, 4). Mit Phenolphthalein und Alkalilauge titrierbar (H., *J. pr.* [2] 79, 265). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3 \times 10^{-6}$  (ermittelt aus der Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester) (H., *J. pr.* [2] 79, 266). Schmeckt schwach bitter (N., *J. pr.* [2] 16, 4). — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in heißer wäßriger Lösung Rhodaninrot (s. u.) und andere farbige Produkte (N., *J. pr.* [2] 16, 8). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht Thioglykolsäure (N., B. 17, 2279). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° Thioglykolsäure und 2,4-Dioxo-thiazolidin (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 12). Gibt beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Barytwasser Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure (GINSBURG, BONDZYNSKI, B. 19, 114, 117; vgl. N., B. 17, 2280). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkoh. Schwefelsäure oder Salzsäure zu 5-Benzal-rhodanin (S. 272) (N., B. 17, 2278; BARGELINI, G. 36 II, 133; R. A. L. [5] 15 I, 39). Gibt mit Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung [3-Oxy-naphthalin-(1)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indolignon (S. 311) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, C. 1907 I, 1129). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{ONS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbgrün, amorph (N., *J. pr.* [2] 16, 4). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{ONS}_2 + \text{CuCl}$ . Goldgelbe Nadeln (N., *J. pr.* [2] 16, 4). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{ONS}_2)_2 + \text{PbO}$ . Mikroskopische Nadeln (N., *J. pr.* [2] 16, 6).

Rhodaninrot  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{S}_2$ . B. Bei der Einw. von Eisenchlorid auf Rhodanin in siedender wäßriger Lösung, neben anderen Produkten (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 8). — Braunrotes Pulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Die Lösungen sind rot.

**N-Methyl-rhodanin**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ONS}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus Methylsenfö (Bd. IV,

S. 77) und Thioglykolsäure in siedendem verdünntem Alkohol (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 167). — Grünlichgelbe Nadeln oder Platten (aus Alkohol), fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 72°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. — Kondensiert sich mit Benzaldehyd in heißem Eisessig zu 3-Methyl-5-benzal-rhodanin.

**N-Äthyl-rhodanin**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ONS}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog der vorangehenden

Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 173). — Öl.

**N-Isohexyl-rhodanin**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ONS}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Durch Er-

wärmen von N-isoheptyl-dithiocarbamidsaurem Isohexylamin (Bd. IV, S. 192) mit Chloressigsäureäthylester und etwas Alkohol auf dem Wasserbad (KALUZA, M. 30, 709). — Hellgelbes Öl.  $K_{p11}$ : 199—200°.

**N-Allyl-rhodanin**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ONS}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus Allylsenfö und Thio-

glykolsäure in siedendem verdünntem Alkohol (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 504). — Gelbliches Öl. Läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

**N-Phenyl-rhodanin**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ONS}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Beim Kochen von Phenyl-

senfö mit Thioglykolsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 500). Aus phenyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium durch Einw. von Chloressigsäureäthylester in siedendem Alkohol (A., Z., M. 25, 159) oder durch Behandeln mit Bromessigsäureäthylester ohne Kühlung (v. BRAUN, B. 35, 3387). Beim Erhitzen von Dithiocarbamilsäure-carbäthoxymethylester auf 100—110° (v. B.). Aus dem Anilinsalz der Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure (Bd. XII, S. 119) beim Kochen mit Wasser (HOLMBERG, *J. pr.* [2] 79, 268). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 192° bis 193° (unkorr.) (A., Z., M. 24, 501), 192—193° (H.), 188° (v. B.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton, Chloroform und Eisessig (A., Z., M. 24, 501, 502). — Gibt beim Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser Thioglykolsäure und N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (A., Z., M. 25,



166). Gibt mit Benzaldehyd in essigsaurer Lösung 3-Phenyl-5-benzal-rhodanin (A., Z., M. 24, 505).

**N-o-Tolyl-rhodanin**  $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Durch Einw. von Chlor-essigsäureäthylester auf o-tolyl-dithiocarbamidsaures Ammonium (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1192). Aus o-Tolylsenföl und Thioglykolsäure in siedendem verdünntem Alkohol (A., Z.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, leicht löslich in Aceton.

**N-m-Tolyl-rhodanin**  $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von m-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol (ANDREASCH, M. 29, 399). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, in Chloroform, Aceton und Äther.

**N-p-Tolyl-rhodanin**  $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus p-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium und Chloressigsäureäthylester (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1194). — Hellgelbe Nadeln. F: 160°.

**N-Benzyl-rhodanin**  $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus dem Benzylaminsalz der Benzyl-dithiocarbamidsäure und Chloressigsäureäthylester in siedendem Alkohol (ANDREASCH, M. 29, 406). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

**N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-rhodanin**  $C_{11}H_{11}ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus dem Ammoniumsalz der [2,4-Dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsäure und Chloressigsäureäthylester in heißem Wasser (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1197). — Bräunlichgelbes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

**N-α-Naphthyl-rhodanin**  $C_{13}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus α-naphthyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium und Chloressigsäureäthylester in siedendem verdünntem Alkohol (WAGNER, M. 27, 1234). — Blättchen (aus Alkohol). F: 167–168°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

**N-β-Naphthyl-rhodanin**  $C_{13}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (WAGNER, M. 27, 1238). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 180° und 190°.

**N-[2-Oxy-phenyl]-rhodanin**  $C_8H_7O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Durch Umsetzung von 2-Amino-phenol mit Schwefelkohlenstoff und konzentriertem wäbrigem Ammoniak und Erhitzen des entstandenen Ammoniumsalzes der [2-Oxy-phenyl]-dithiocarbamidsäure mit Chloressigsäureäthylester in verdünntem Alkohol (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1199). — Farbloses oder schwach gelblichgrünes Krystallpulver (aus Alkohol). Beginnt bei 160° zu sintern und ist bei 185° völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Löslich in kalten Alkalilauge unter teilweiser Zersetzung.

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-rhodanin**  $C_{11}H_{11}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Durch Einw. von Chloressigsäureäthylester auf das in Alkohol suspendierte Ammoniumsalz der [4-Äthoxy-phenyl]-dithiocarbamidsäure (WAGNER, M. 27, 1241). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 180–188°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol und Äther.

**Rhodanin-N-essigsäure**  $C_8H_7O_3NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus N-Carboxymethyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester (Bd. IV, S. 360) beim Erhitzen auf 100°, beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure oder beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol (KÖRNER, B. 41, 1904). Bei Einw. von Chloressigsäureäthylester auf das bei der Umsetzung

von 1 Mol Glycinhydrochlorid mit 3 Mol Kalilauge und 1 Mol Schwefelkohlenstoff entstehende Dikaliumsalz der N-Carboxymethyl-dithiocarbaminsäure (K., B. 41, 1905; vgl. ANDREASCH, M. 29, 414, 415). — Gelbe Nadeln. F: 148° (K.), 145° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). — Geht beim Auflösen in warmem Wasser in N-Carboxymethyl-dithiocarbaminsäure-carboxymethylester über (K.). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NS}_2)_2$  (bei 100°). Gelbe Blättchen (aus Wasser) (A.).

**Äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}_2 = \text{OC}-\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor-

wasserstoff in absolut-alkoholische Lösungen von Rhodanin-N-essigsäure oder von N-Carboxymethyl-dithiocarbaminsäure-carboxymethylester (KÖRNER, B. 41, 1904). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol.

**N-Amino-rhodanin**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}_2 = \text{OC}-\text{N}\cdot\text{NH}_2$ . B. Durch Erwärmen von dithio-

carbazinsäurem Hydrazin (Bd. III, S. 221) mit Chloressigsäureäthylester in alkoh. Suspension auf dem Wasserbad (ANDREASCH, M. 29, 409). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 92°. Sehr leicht löslich in Aceton, Äther und heißem Alkohol, sehr schwer in Chloroform.

**N-Anilino-rhodanin**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{S}_2 = \text{OC}-\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Neben  $\omega$ -Phenyl-dithio-

carbazinsäure-carbäthoxymethylester beim Erwärmen von  $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäurem Ammonium (Bd. XV, S. 299) mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol auf dem Wasserbad (ANDREASCH, M. 27, 1213). Aus  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure-carbäthoxymethylester (Bd. XV, S. 301) beim Erhitzen auf 110° oder besser beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Acetanhydrid (A., M. 27, 1215). — Gelbe, mikroskopische Krystalle. F: 125°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther, leicht in Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und etwas Eisessig 3-Anilino-5-benzal-rhodanin.

#### E. 2.4-Dioxo-selenazolidin.

**2.4-Dioxo-selenazolidin (2.4-Dioxy-selenazol)**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{NSe} = \text{OC}-\text{NH}$  bzw.  $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{Se}\cdot\text{CO}$

desmotrope Formen. B. Bei 1-stündigem Kochen von Selenharnstoff mit Chloressigsäure und Wasser (G. HOFMANN, A. 250, 313). — Prismen (aus Wasser). F: 147°. Sublimiert unterhalb 100°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Soda-Lösung.

**4-Oxo-2-imino-selenazolidin, Pseudoselenohydantoin**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ON}_2\text{Se} = \text{OC}-\text{NH}$  bzw.  $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{Se}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}$  desmotrope Formen. B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von Selenharnstoff mit Chloressigsäure in alkoh. Lösung (G. HOFMANN, A. 250, 312). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von N-Phenyl-N'-selenocyanacetyl-harnstoff (Bd. XII, S. 362) mit Wasser (FRIEDRICH, Ar. 241, 192). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (H.; F.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). Gibt mit Säuren gut krystallisierende Salze (H.). — Geht beim Kochen mit Wasser in 2.4-Dioxo-selenazolidin über (H.).

**2. 2.5-Dioxo-oxazolidin, [Glycin-N-carbonsäure]-anhydrid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C}-\text{NH}$  bzw.  $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}$

. B. Man behandelt Carbäthoxy-glycin oder Carbomethoxy-glycin mit Thionylchlorid und erwärmt die entstandenen Chloride unter vermindertem Druck auf 85° bzw. auf 70° (LEUCHS, B. 39, 858). — Bitter schmeckende Prismen (aus Essigester). Entwickelt beim Erhitzen auf 100° Kohlendioxyd. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Löst sich in eiskaltem Wasser ziemlich leicht mit saurer Reaktion; beim Erwärmen der Lösung auf 15° entstehen Glycin und Kohlendioxyd. Beim Erhitzen, beim Verreiben mit 2 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen mit Alkohol entsteht eine Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{ON})_2$  (feinpulveriger Niederschlag; hat keinen Schmelzpunkt; unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in konz. Salzsäure; gibt mit Natronlauge und Kupfersalzen die Biuret-Reaktion). Liefert mit alkoh. Salzsäure Glycinäthylester-hydrochlorid. Bei Behandlung mit eiskaltem Barytwasser entsteht das Bariumsalz der Glycin-N-carbonsäure.

**3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin, [N-Phenyl-glycin-N-carbonsäure]-anhydrid, [N-Phenyl-N-carboxy-glycin]-anhydrid**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C}-\text{NH}$  bzw.  $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}$

. B. Beim Erwärmen von N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycylchlorid auf 80—90° (LEUCHS, MANASSE, B. 40,

3243). — Tafeln (aus Aceton oder Chloroform). F: 142° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther, Wasser und Ligroin. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in eine amorphe, bei ca. 245° schmelzende, in Säuren und Alkalien unlösliche Substanz über. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak Anilinoessigsäure-amid.

**N-[3-Phenyl-2-oxo-oxasolidyliden-(5)]-glycin, 3-Phenyl-2-oxo-5-[carboxymethyl-imino]-oxasolidin, Anhydro-(N-phenyl-N-carboxy-glycyl)-glycin**  
 $C_{11}H_{10}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot N : C \cdot O \cdot CO \end{array}$  . B. Aus [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycin

(Bd. XII, S. 479) beim Kochen mit verd. Salzsäure oder beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser (LEUCHS, MANASSE, B. 40, 3246, 3248). — Prismen (aus Wasser). F: 255—256° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Aceton, Essigester und Alkohol, löslich in 200 Tln. heißem Wasser, unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform. —  $AgC_{11}H_9O_4N_2$ . Tafeln. Löslich in 50 Tln. heißem Wasser. Färbt sich am Licht braun.

**Äthylester**  $C_{13}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N : C \cdot O \cdot CO \end{array}$  . B. Durch Einw. von alkoh.

Salzsäure auf die vorangehende Verbindung oder auf [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycin (Bd. XII, S. 479) (LEUCHS, MANASSE, B. 40, 3247). Aus dem [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycinäthylester der  $\beta$ -Reihe (Bd. XII, S. 479) beim Erhitzen auf 220° oder beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (L., M., B. 40, 3249). — Prismen (aus Alkohol). F: 155° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit alkoh. Ammoniak das entsprechende Amid (s. u.).

**Amid**  $C_{11}H_{11}O_3N_3 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C \cdot O \cdot CO \end{array}$  . B. Beim Erhitzen des [N-Phenyl-

N-carbäthoxy-glycyl]-glycinäthylesters der  $\alpha$ -Reihe (Bd. XII, S. 479) mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LEUCHS, MANASSE, B. 40, 3245). Aus dem [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycinamid der  $\beta$ -Reihe (Bd. XII, S. 479) beim Erhitzen auf 220° (L., M., B. 40, 3246). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf den Äthylester (s. o.) (L., M., B. 40, 3248). — Prismen (aus Methanol). Sintert von 280° an; schmilzt bei 305° (korr.). Schwer löslich in siedendem Methanol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

**{N-[3-Phenyl-2-oxo-oxasolidyliden-(5)]-glycyl}-glycin (?)**  $C_{13}H_{13}O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C \cdot O \cdot CO \end{array}$  (?) bzw. desmotrope Formen. B. Aus dem [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycyl-glycin der  $\beta$ -Reihe (Bd. XII, S. 479) beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure (LEUCHS, LA FORGE, B. 41, 2591). Aus dem [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin der  $\alpha$ -Reihe (Bd. XII, S. 480) durch 1-stündiges Erwärmen mit 2 Mol 1n-Natronlauge und nachfolgendes Kochen mit verd. Salzsäure (L., LA F., B. 41, 2590). — Nadeln (aus Wasser). F: 212—213° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Essigester, sehr schwer in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $C_{15}H_{17}O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C \cdot O \cdot CO \end{array}$  (?). B. Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf die vorangehende Verbindung oder auf den [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin-äthylester der  $\beta$ -Reihe (Bd. XII, S. 480) (LEUCHS, LA FORGE, B. 41, 2590, 2592). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Essigester, schwer in Wasser und Benzol.

### 3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_3N$ .

1. **2,4-Dioxo-tetrahydro-1,3-oxazin**  $C_4H_5O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C \cdot O \cdot CO \end{array}$

**2,4-Dioxo-tetrahydro-1,3-thiazin** (Sinapanpropionsäure)  $C_4H_5O_3NS = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{array}$  . B. Beim Erhitzen von Xanthogenamid (Bd. III, S. 137) mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, B. 24, 3851). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 159°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd  $\beta$ -Mercapto-propionsäure.

4-Oxo-2-methylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_5H_9ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot CH_3 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von N-Methyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid; man zerlegt es mit einer Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Äther (LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 37). — Prismen (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Eisessig. —  $C_5H_9ON_2S + HCl$ . Nadeln (aus Äther). —  $C_5H_9ON_2S + HI$ . Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Eisessig.

4-Oxo-2-allylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_7H_{10}ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von N-Allyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 40). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 129° (Zers.). Kaum löslich in kaltem Wasser. —  $C_7H_{10}ON_2S + HCl$ . Nadeln. —  $C_7H_{10}ON_2S + HI$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig.

4-Oxo-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 69, 75; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 131. — *B.* Beim Kochen von Phenylcyanamid mit  $\beta$ -Mercapto-propionsäure in Eisessig (L., *Öf. Sv.* 1895, 74). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von N-Phenyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Acetanhydrid; man zerlegt es mit einer Lösung von Ammoniak in Äther (L., *Öf. Sv.* 1894, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (L., *Öf. Sv.* 1894, 374). Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser leicht zerlegt (L., *Öf. Sv.* 1894, 375). — Das Hydrochlorid gibt bei kurzem Erhitzen mit Wasser auf 100° N-Phenyl-isothioharnstoff-S- $\beta$ -propionsäure (Bd. XII, S. 411) (L., *Öf. Sv.* 1895, 71). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure wird Anilin abgespalten (L., *Öf. Sv.* 1895, 76). — Salze: L., *Öf. Sv.* 1894, 375. —  $C_{10}H_{10}ON_2S + HCl$ . Tafeln (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig. —  $C_{10}H_{10}ON_2S + HI$ . Nadeln (aus Eisessig). —  $C_{10}H_{10}ON_2S + H_2SO_4$ . Tafeln. —  $C_{10}H_{10}ON_2S + HNO_3$ . Nadeln. —  $2C_{10}H_{10}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellorangefarbene Krystalle.

4-Oxo-2-o-tolylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{11}H_{11}ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 69; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 131. — *B.* Beim Kochen von N-o-Tolyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Öf. Sv.* 1894, 376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. —  $C_{11}H_{11}ON_2S + HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in Eisessig.

4-Oxo-2-p-tolylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{11}H_{11}ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 69; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 131. — *B.* Beim Kochen von N-p-Tolyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Öf. Sv.* 1894, 377). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 153°. —  $C_{11}H_{11}ON_2S + HCl$ . Krystalle (aus Eisessig). —  $2C_{11}H_{11}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellorangefarbene Nadeln.

4-Oxo-2- $\alpha$ -naphthylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{14}H_{11}ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 69; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 131. — *B.* Beim Kochen von N- $\alpha$ -Naphthyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Öf. Sv.* 1894, 378). — Nadeln. F: 147°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. —  $C_{14}H_{11}ON_2S + HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in Eisessig.

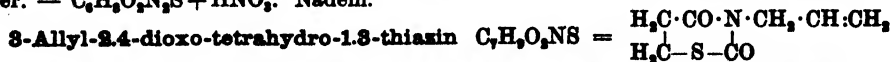
4-Oxo-2- $\beta$ -naphthylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{14}H_{11}ON_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LANGLET, *Öf. Sv.* 1895, 69; WHEELER, JOHNSON, *Am.* 28, 131. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LANGLET, *Öf. Sv.* 1894, 378). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol. F: 164°. —  $C_{14}H_{11}ON_2S + HCl$ . Gelbliche Krystalle.

4-Oxo-2-acetiminotetrahydro-1.3-thiazin  $C_6H_9O_2N_2S = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot NH \\ | \\ H_2C - S - C : N \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Thioharnstoff mit Acetanhydrid und  $\beta$ -Jod-propionsäure; man zerlegt es mit Ammoniak in Alkohol

(LANGLET, *Of. Sv.* 1895, 34, 42). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — Wird durch Alkalilaugen in Kohlendioxyd, Ammoniak, Essigsäure und  $\beta$ -Mercapto-propionsäure, durch Säuren in Ammoniak, Essigsäure und Sinapanpropionsäure (S. 246) zerlegt. —  $C_8H_9O_2N_2S + HCl$ . Nadeln. —  $C_8H_9O_2N_2S + HI$ . Gelbliche Blätter (aus Eisessig). Schwer löslich in Eisessig, löslich in Äther. —  $C_8H_9O_2N_2S + HNO_3$ . Nadeln.

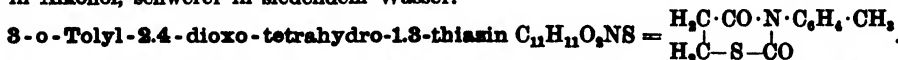


B. Beim Erwärmen von N-Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Of. Sv.* 1892, 166). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 78°.

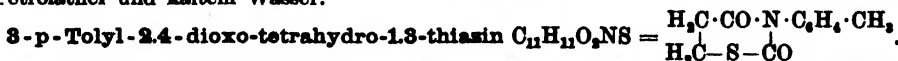


Erwärmen von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Of. Sv.* 1892, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Phenyl-4-oxo-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{16}H_{14}ON_2S = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, *Of. Sv.* 1895, 41). — Blätter. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in siedendem Wasser.

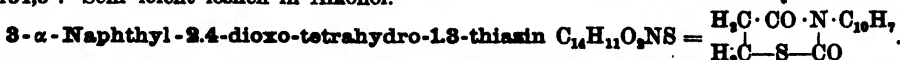


B. Aus N-o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester,  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° (LANGLET, *Of. Sv.* 1892, 307). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

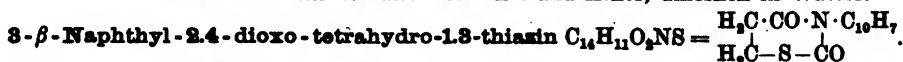


B. Beim Erwärmen von N-p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Essigsäureanhydrid (L., *Of. Sv.* 1892, 308). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2.4-dioxo-tetrahydro-1.3-thiazin  $C_{13}H_{13}O_2NS = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{array}$ . B. Bei mehrtägigem Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) [2.4-Dimethyl-phenyl]-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit  $\beta$ -Jod-propionsäure und Acetanhydrid auf 100° (LANGLET, *Of. Sv.* 1892, 309). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 134,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.



B. Analog der vorangehenden Verbindung (LANGLET, *Of. Sv.* 1892, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.



B. Analog den vorangehenden Verbindungen (LANGLET, *Of. Sv.* 1892, 311). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. 2.5-Dioxo-morpholin, Lacton des N-Glykolyl-glycins  $C_4H_5O_2N = \begin{array}{c} O < CH_2 \cdot CO \\ & CO \cdot CH_2 \end{array} > NH$ .

4-Phenyl-2.5-dioxo-morpholin, Lacton des N-Phenyl-N-glykolyl-glycins  $C_{10}H_9O_2N = \begin{array}{c} O < CH_2 \cdot CO \\ & CO \cdot CH_2 \end{array} > N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-N-glykolyl-glycin (Bd. XII, S. 488) auf 160° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 500). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch siedendes Wasser in N-Phenyl-N-glykolyl-glycin, durch alkoh. Ammoniak in dessen Amid übergeführt.

4-o-Tolyl-2.5-dioxo-morpholin, Lacton des N-o-Tolyl-N-glykolyl-glycins  $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} O < CH_2 \cdot CO \\ & CO \cdot CH_2 \end{array} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-N-glykolyl-

glycin (Bd. XII, S. 818) auf 160° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 503). — Prismen (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln als die vorangehende Verbindung. — Wird bei längerem Kochen mit Wasser, beim Behandeln mit Alkalilauge schon in der Kälte, in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

3. **2,6-Dioxo-morpholin, Iminodiessigsäure-anhydrid**  $C_4H_4O_5N = O < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > NH$ .

4-Phenyl-2,6-dioxo-morpholin, Phenyliminodiessigsäure-anhydrid  $C_{10}H_8O_5N = O < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Anilin-N.N-diessigsäure mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2272). — Tafeln (aus Aceton). F: 148°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig. Löslich in Ammoniak, Natronlauge und konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Kochen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück.

4. **3,5-Dioxo-morpholin, Diglykolsäure-imid**  $C_4H_4O_5N = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$ .

B. Bei der Destillation des sauren Ammoniumsalzes der Diglykolsäure (Bd. III, S. 234) (HEINTZ, *A.* 128, 134; WURTZ, *A. ch.* [3] 69, 349). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 142° (W.). Destillierbar (H.; W.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (H.), löslich bei 14° in 57 Tln. Wasser (W.), leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol (H.). — Wird durch warmes Barytwasser in Diglykolsäuremonoamid, durch Kalilauge in Diglykolsäure übergeführt (H.). —  $AgC_4H_4O_5N$ . Blätter (aus Ammoniak) (H.).

4-Phenyl-3,5-dioxo-morpholin, Diglykolsäure-anil  $C_{10}H_8O_5N = O < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von Diglykolsäuremonoanilid (Bd. XII, S. 483) mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, BIERNAX, *A.* 273, 66). — Prismen (aus Chloroform). F: 195° (A., JAEGER, *B.* 55 [1922], 674 Anm.).

3,5-Dioxo-thiomorpholin, Thiodiglykolsäure-imid  $C_4H_4O_4NS = S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$ .

B. Aus dem sauren Ammoniumsalz der Thiodiglykolsäure (Bd. III, S. 253) beim Erhitzen auf 180—200° (SCHULZE, *Z.* 1866, 182). — Prismen, Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 128°. Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Wird von Barytwasser in der Kälte in Thiodiglykolsäuremonoamid, in der Siedehitze in Thiodiglykolsäure übergeführt. —  $AgC_4H_4O_4NS$ . Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Ammoniak.

5. **2,4-Dioxo-5-methyl-oxasolidin, Lactam der Aminoformyl-milchsäure**  
 $C_4H_6O_5N = \begin{smallmatrix} OC-NH \\ CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$

3-[1-Menthyl]-2,4-dioxo-5-methyl-oxasolidin  $C_{14}H_{22}O_5N = \begin{smallmatrix} OC-N \cdot C_{10}H_{19} \\ CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$

B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Milchsäureäthylester und [1-Menthyl]-isocyanat in Äther bei Gegenwart von Natrium auf dem Wasserbad (VALLÉE, *A. ch.* [8] 15, 414). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 77,5°.

3-Phenyl-2,4-dioxo-5-methyl-oxasolidin, Lactam der Anilinoformyl-milchsäure  $C_{10}H_8O_5N = \begin{smallmatrix} OC-N \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$ . B. Aus dem Carbanilsäurederivat der Milchsäure

(Bd. XII, S. 340) beim Kochen mit Wasser (LAMBLING, *C. r.* 127, 189; *Bl.* [3] 19, 780), allmählich auch bei längerem Aufbewahren mit Wasser (*L., Bl.* [3] 27, 449). Neben dem O-Carbanilsäurederivat des Milchsäureanilids und N.N'-Diphenyl-harnstoff beim Erwärmen von 1 Mol Milchsäure mit 2 Mol Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (*L., Bl.* [3] 29, 124). Neben N.N'-Diphenyl-harnstoff beim Erwärmen von 1 Mol Milchsäureäthylester mit 2 Mol Phenylisocyanat in Äther bei Gegenwart von Natrium auf dem Wasserbad (VALLÉE, *A. ch.* [8] 15, 379). Bildet sich ferner aus dem O-Carbanilsäurederivat des Milchsäureanilids (Bd. XII, S. 491) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (*L., Bl.* [3] 29, 125). — Nadeln. F: 142° (*L., Bl.* [3] 27, 449; V.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Eisessig; löslich in siedender Soda-Lösung unter Aufspaltung zum Carbanilsäurederivat der Milchsäure (*L., C. r.* 127, 189; *Bl.* [3] 19, 780).

3-Phenyl-2,4-dioxo-5-dichlormethyl-oxasolidin  $C_{10}H_7O_2NCl_2 =$ 

$OC-N \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Carbanilsäurederivat des  $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor-milchsäureäthylesters beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge (LAMBLING, *C. r.* 127, 189; *Bl.* [3] 19, 781). Aus dem Carbanilsäurederivat des  $\beta, \beta$ -Dichlor-milchsäurenitrils beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure (*L., C. r.* 127, 189; *Bl.* [3] 19, 783). Aus dem Carbanilsäurederivat des  $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor-milchsäurenitrils beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck oder beim Kochen mit Soda-Lösung (*L., C. r.* 127, 189; *Bl.* [3] 19, 783). Beim Erhitzen von Trichlor-milchsäure mit Phenylisocyanat in Benzol auf 80° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (*L., Bl.* [3] 29, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (*L., C. r.* 127, 189; *Bl.* [3] 19, 781).

## 2,4-Dioxo-5-methyl-thiasolidin, Lactam der Aminoformyl-thiomilchsäure

$OC-NH$   
 $C_4H_5ON_2S = CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot CO$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Eindampfen von  $\alpha$ -Rhodan-propionsäuremethylester (Bd. III, S. 293) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 78). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 46–47°. Kp<sub>80</sub>: 165° bis 168°. — Wird durch warmes Wasser zersetzt.

4-Oxo-2-imino-5-methyl-thiasolidin, 5-Methyl-pseudothiohydantoin  $C_4H_5ON_2S =$ 

$OC-NH$   
 $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von Thioharnstoff mit  $\alpha$ -Brom-propionsäure (DIXON, *Chem. N.* 67, 238; *Soc.* 63, 818) bzw. deren Äthylester (ANDREASCH, *M.* 18, 91) in Alkohol; entsteht analog aus  $\alpha$ -Chlor-propionsäure (D.). — Prismen (aus Alkohol). F: 204–205° (Zers.) (A.), 205–206° (unkorr.; Zers.) (D.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Wasser; leicht löslich in Salzsäure (D.). — Wird bei längerem Kochen mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und  $\alpha$ -Mercapto-propionsäure gespalten (D.). Einw. von siedender Salzsäure: D. —  $C_4H_5ON_2S + 2Br$ . B. Aus 5-Methyl-pseudothiohydantoin und 1 Mol Brom in Eisessig (A.). Krystalle. F: 176–177°. Unlöslich in Äther. Spaltet sehr leicht, schon in wäbr. Lösung, vollständig beim Behandeln mit Silbernitrat-Lösung oder schwefliger Säure, Brom ab (A.). — Hydrochlorid. Nadeln (D.). —  $C_4H_5ON_2S + HBr$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.).

 $N^2$ -Äthyl-5-methyl-pseudothiohydantoin  $C_6H_{10}ON_2S =$ 

$OC-NH$   
 $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester mit N-Äthyl-thioharnstoff in alkoh. Lösung (ANDREASCH, *C.* 1899 II, 804; *B.* 31, 137). — Öl.

 $N^2$ -Phenyl-5-methyl-pseudothiohydantoin  $C_{10}H_{10}ON_2S =$ 

$OC-NH$   
 $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. Das Hydrobromid entsteht aus N-Phenyl-thioharnstoff und  $\alpha$ -Brom-propionsäurebromid in warmem Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 93, 20). —  $C_{10}H_{10}ON_2S + HBr$ . Tafeln. F: 238–239° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol.

 $N^2$ -o-Tolyl-5-methyl-pseudothiohydantoin  $C_{11}H_{12}ON_2S =$ 

$OC-NH$   
 $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-propionsäurebromid mit Bleirhodanid in wasserfreiem Toluol und Behandeln der Reaktions-Lösung mit o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 71, 634). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 72–73° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Leicht löslich in verd. Alkalilösungen. — Bei längerem Kochen mit verd. Alkalien entsteht  $\alpha$ -Mercapto-propionsäure.

## 3-Phenyl-2,4-dioxo-5-methyl-thiasolidin, Lactam der Anilinoformyl-thio-

milchsäure  $C_{10}H_7O_2NS =$   
 $OC-N \cdot C_6H_5$  B. Beim Erhitzen von Thiocarbanilsäure O-Äthylester mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester erst auf dem Wasserbad, zum Schluß auf 120–140° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 74). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

 $N^2$ (oder 3)-Äthyl-3(oder  $N^2$ )-phenyl-5-methyl-pseudothiohydantoin

$OC-N \cdot C_2H_5$   $OC-N \cdot C_6H_5$   
 $C_{12}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_2H_5$  oder  $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$  B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester in alkoh. Lösung (ANDREASCH, *C.* 1899 II, 805; *B.* 31, 137). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 101°.

**4-Oxo-2-thion-5-methyl-thiasolidin, 5-Methyl-rhodanin** (Methylrhodanin-säure)  $C_4H_5ONS_2 = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot CS \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei gelindem Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor-propionsäure mit Ammoniumrhodanid in wäßr. Lösung (BERLINERBLAU, B. 19, 125). Bei der spontanen Alkohol-Abspaltung aus Thiocarbinyl-thiomilchsäureäthylester (Bd. III, S. 293) (DELFINE, Bl. [3] 29, 53). Beim Kochen von  $\alpha$ -Rhodan-isobornsteinsäurediäthylester mit Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, JOHNSON, Am. Soc. 24, 686). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 124° (WH., J.), 123° (unkorr.) (B.; D.).

**3-Phenyl-5-methyl-rhodanin**  $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Beim Kochen von dithiocarbanilsäurem Ammonium mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester in Alkohol (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 179) oder von Phenylsenföhl mit  $\alpha$ -Mercapto-propionsäure in verd. Alkohol (A., Z., M. 25, 178). — Grünliche Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Eisessig, Äther und Alkohol in der Kälte.

**5-Methyl-rhodanin-essigsäure-(3)**  $C_6H_5O_2NS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot CH_3 \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Bei Einw. von  $\alpha$ -Brom-propionsäure auf das bei der Umsetzung von 1 Mol salzsaurem Glycin mit 3 Mol Kalilauge und 1 Mol Schwefelkohlenstoff entstehende Dikaliumsalz der N-Carboxymethyl-dithiocarbamidsäure (KÖRNER, B. 41, 1901, 1905). — Krystalle (aus Alkohol).

**4-Oxo-2-imino-5-methyl-selenasolidin, 5-Methyl-pseudoselenohydantoin**  $C_4H_5ON_2Se = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot Se \cdot C:NH \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von [ $\alpha$ -Selenocyan-propionyl]-harnstoff (Bd. III, S. 295) mit alkoh. Ammoniak (FRERICHS, Ar. 241, 196). — Nadeln. F: 179°.

#### 4. Dioxo-Verbindungen $C_5H_7O_3N$ .

1. **3,5-Dioxo-2-methyl-morpholin, Methylidglykolsäure-imid**  $C_5H_7O_3N = O < \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \\ | \\ CH(CH_3) \cdot CO \end{array} > NH$ . B. Beim Behandeln von Methylidglykolsäure-anhydrid (Bd. XIX, S. 154) mit trockenem Ammoniak in Benzol-Lösung (JUNGFLEISCH, GODCHOT, C. r. 145, 72). — Harte, glasse Masse.

2. **2,4-Dioxo-5-äthyl-oxazolidin**  $C_5H_7O_3N = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$ .

**3-Phenyl-2,4-dioxo-5-äthyl-oxasolidin**  $C_{11}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{array}$ . B. Aus dem Carbanilsäurederivat der  $\alpha$ -Oxy-buttersäure beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser (LAMBLING, Bl. [3] 27, 607). — Mikroskopische Nadeln. F: 88°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser unter teilweiser Rückbildung des Ausgangsmaterials.

**2,4-Dioxo-5-äthyl-thiasolidin**  $C_5H_7O_2NS = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot S \cdot CO \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Eindampfen von  $\alpha$ -Rhodan-buttersäure-methylester oder -äthylester (Bd. III, S. 306) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, BARNES, Am. 24, 80). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 63–65°.

**4-Oxo-2-imino-5-äthyl-thiasolidin, 5-Äthyl-pseudothiohydantoin**  $C_5H_9ON_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot S \cdot C:NH \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von Thioharnstoff und  $\alpha$ -Brom-buttersäure in wäßr. Lösung (ANDREASCH, M. 8, 419). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°. Leicht löslich in heißem Wasser.

**N<sup>3</sup>-Phenyl-5-äthyl-pseudothiohydantoin**  $C_{11}H_{13}ON_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Umsetzen von  $\alpha$ -Brom-butyrylthiocarbinid (dargestellt aus  $\alpha$ -Brom-buttersäurebromid und Bleirhodanid) mit Anilin in Benzol (DIXON, Soc. 71, 635). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148–149° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Leicht löslich in Alkaliläugen, unlöslich in verd. Salzsäure.



$N^2$ -o-Tolyl-5-Äthyl-pseudothiohydantoin  $C_{11}H_{14}ON_2S =$   
 $OC-NH$   
 $C_6H_4 \cdot HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_2H_5 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Formen. B. Analog der vorangehenden Verbindung (DIXON, Soc. 71, 636). — F: 95–98°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in warmen verdünnten Alkalilösungen. —  $C_{11}H_{14}ON_2S + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 224–225° (korr.).

3. 2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-oxasolidin („Acetonylcarbaminat“)  $C_6H_7O_2N =$   
 $OC-NH$   
 $(CH_3)_2C \cdot O \cdot CO$  B. Beim Erwärmen von „Acetonylsulfocarbaminat“ (s. u.) mit Silbernitrat- oder Bleiacetat-Lösung (URECH, B. 11, 467; 13, 485). — Prismen (aus Wasser). F: 75,5–76° (korr.) (U., B. 13, 485). Destillierbar (U., B. 11, 468). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (U., B. 11, 468). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (U., B. 13, 486). —  $AgC_5H_7O_2N$ . B. Beim Behandeln von Acetonylcarbaminat mit ca.  $\frac{1}{4}$  Mol Silberoxyd in wäsr. Lösung (U., B. 13, 486). Lichtbeständige Krystalle. —  $2C_6H_7O_2N + AgNO_3$ . Krystalle (U., B. 13, 486).

3-Phenyl-2.4-dioxo-5.5-dimethyl-oxasolidin  $C_{11}H_{11}O_2N =$   
 $OC-N \cdot C_6H_5$   
 $(CH_3)_2C \cdot O \cdot CO$  B. Aus dem Carbanilsäurederivat der  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure beim Kochen mit Wasser (LAMBLING, C. r. 127, 190; Bl. [3] 19, 784) oder beim Erwärmen von  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure mit 1 Mol Phenylisocyanat in Äther bei Gegenwart von Natrium (VALLÉE, A. ch. [8] 15, 380). — Mikroskopische Tafeln. F: 118–119° (L.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (L.). Löslich in siedender Soda-Lösung unter Rückbildung des Ausgangsmaterials (L.).

4-Oxo-2-thion-5.5-dimethyl-oxasolidin („Acetonylsulfocarbaminat“)  $C_6H_7O_2NS =$   
 $OC-NH$   
 $(CH_3)_2C \cdot O \cdot CS$  B. Beim Behandeln äquimolekularer Mengen Aceton, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid mit Salzsäure (URECH, B. 6, 1117; 11, 469). — Nadeln (durch Sublimation). F: 152° (U., B. 6, 1117). Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in kaltem Wasser (U., B. 6, 1117). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (U., B. 6, 1117; 11, 467). —  $AgC_6H_7O_2NS$ . B. Beim Behandeln von Acetonylsulfocarbaminat mit verd. Silbernitrat-Lösung (U., B. 11, 468). Nadeln. Schwer löslich.

2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-thiasolidin  $C_6H_7O_2NS =$   
 $OC-NH$   
 $(CH_3)_2C \cdot S \cdot CO$  B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Rhodan-isobuttersäuremethylester (Bd. III, S. 320) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, BARNES, Am. 24, 79). — Prismen (aus Wasser). F: 79–80°.

4-Oxo-2-imino-5.5-dimethyl-thiasolidin, 5.5-Dimethyl-pseudothiohydantoin  $C_6H_8ON_2S =$   
 $OC-NH$   
 $(CH_3)_2C \cdot S \cdot C : NH$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure mit Thioharnstoff (ANDREASCH, M. 8, 410). — Körner, Spieße oder Tafeln (aus Wasser). F: 242°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Bariumchlorat und Salzsäure  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure und Harnstoff. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Cyanamid und  $\alpha$ -Mercapto-isobuttersäure.

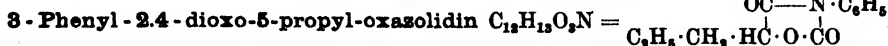
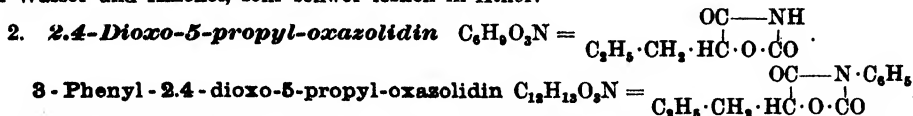
3-Äthyl-5.5-dimethyl-rhodanin  $C_7H_{11}ONS_2 =$   
 $OC-N \cdot C_2H_5$   
 $(CH_3)_2C \cdot S \cdot CS$  B. Beim mehrstündigen Aufbewahren von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester, Äthylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol und nachfolgender Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum (v. BRAUN, B. 35, 3385). — Gelbgrünes Öl.  $Kp_{16}$ : 122–124°. — Liefert beim Kochen mit wäsrig-alkoholischer Alkalilauge  $\alpha$ -Mercapto-isobuttersäure.

3-Phenyl-5.5-dimethyl-rhodanin  $C_{11}H_{11}ONS_2 =$   
 $OC-N \cdot C_6H_5$   
 $(CH_3)_2C \cdot S \cdot CS$  B. Bei Einw. von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester auf dithiocarbanilsaures Ammonium (v. BRAUN, B. 35, 3387). — Krystalle (aus Äther). F: 116°.

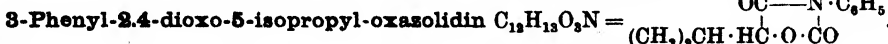
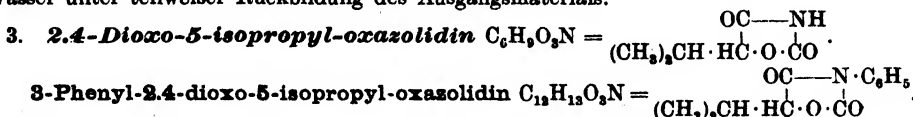
## 5. Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$ .

1. 3.5-Dioxo-2.6-dimethyl-morpholin, Dilactylsäure-imid  $C_6H_7O_2N =$   
 $O \begin{array}{c} \text{CH}(CH_3) \cdot CO \\ \text{CH}(CH_3) \cdot CO \end{array} NH$  B. Beim Erhitzen von Dilactylsäure-diamid (Bd. III, S. 284) auf

160—170° (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* 145, 72). — Prismen (aus Benzol). F: 122°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther.



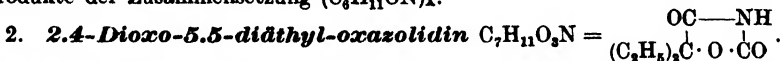
B. Aus dem Carbanilsäurederivat der  $\alpha$ -Oxy-n-valeriansäure (Bd. XII, S. 341) beim Erhitzen auf 100° oder (neben  $\alpha$ -Oxy-n-valeriansäureanilid) beim Kochen mit Wasser (LAMBLING, *Bl.* [3] 27, 609). — Prismen. F: 95—96°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Rückbildung des Ausgangsmaterials.



B. Aus dem Carbanilsäurederivat der  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure (Bd. XII, S. 341) bei längerer Einw. von kaltem Wasser oder (neben  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäureanilid) beim Kochen mit Wasser (LAMBLING, *Bl.* [3] 27, 611). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter teilweiser Rückbildung des Ausgangsmaterials.

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_3N$ .

1. **2.5-Dioxo-4-isobutyl-oxazolidin, [Leucin-N-carbonsäure]-anhydrid**  $C_7H_{11}O_3N =$  
$$\begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC—NH \\ | \\ OC \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 B. Man erwärmt dl-Leucin-N-carbonsäuremethylester mit Thionylchlorid auf 40° und erhitzt das entstandene Säurechlorid auf 75° (LEUCHS, GEIGER, *B.* 41, 1725). — Prismen (aus Benzol). F: 48—50°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Petroläther. — Spaltet bei 80° Kohlendioxyd ab. Beim Kochen mit absol. Alkohol entstehen mehrere in Säuren und Alkalien unlösliche Produkte der Zusammensetzung  $(C_8H_{11}ON)_x$ .



4-Oxo-2-imino-5.5-diäthyl-thiazolidin, 5.5-Diäthyl-pseudothiohydantoin  $C_7H_{11}ON_2S =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ | \\ (C_2H_5)_2C \cdot S \cdot C:NH \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy-diäthylessigsäure mit einem Überschuß von Thioharnstoff auf 200° (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* 40, 297). — Würfel und Oktaeder (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform). F: 224°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther. Löslich in Alkalien und Säuren. Geht beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in  $\alpha$ -Mercapto-diäthylessigsäureamid, bei längerem Kochen in  $\alpha$ -Mercapto-diäthylessigsäure über.

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{13}O_3N$ .

1. **3.6-Dioxo-2-isobutyl-morpholin, Lacton des N-[ $\alpha$ -Oxy-isocaproyl]-glycins**  $C_8H_{13}O_3N = O < \begin{array}{c} CO \\ | \\ CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \end{array} \cdot CO > NH$ .

4-Phenyl-3.6-dioxo-2-isobutyl-morpholin, Lacton des N-Phenyl-N-[ $\alpha$ -oxy-isocaproyl]-glycins  $C_{14}H_{17}O_3N = O < \begin{array}{c} CO \\ | \\ CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \end{array} \cdot CO > N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-N-[ $\alpha$ -oxy-isocaproyl]-glycin (Bd. XII, S. 498) auf 140° (E. FISCHER, GLUUD, *A.* 369, 260). — Mikroskopische Prismen oder Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in kaltem Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser und Petroläther.

2. **3.5-Dioxo-2.6-diäthyl-morpholin, [ $\alpha$ , $\alpha'$ -Diäthyl-diglykolsäure]-imid („Butodiglykolimid“)**  $C_8H_{13}O_3N = O < \begin{array}{c} CH(C_2H_5) \cdot CO \\ | \\ CH(C_2H_5) \cdot CO \end{array} > NH$ . B. Aus dem Ammoniumsalz der  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diäthyl-diglykolsäure bei der trocknen Destillation (LOSSEN, SMELKUS, *A.* 342, 150). — Krystalle (aus Äther oder verd. Alkohol). Kp: ca. 200—215°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

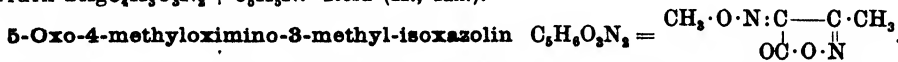
2. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-5}O_3N$ .1. 4.5-Dioxo-isoxazolin  $C_3H_3O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{CH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ .

**4.5-Dioximino-isoxazolin, Metafumminursäure („Isocyanursäure“)**  $C_3H_3O_3N_3 = \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{OH}$   
 $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, HESS, B. 42, 1349. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PALAZZO, TAMBURELLO, C. 1907 I, 26; G. 37 I, 31). — B. Beim Behandeln von Formylchloridoxim mit 0,5 Mol Soda-Lösung oder 1 Mol Ammoniak unter Kühlung (W., H., B. 42, 1354, 1357). Beim Versetzen einer wäBr. Lösung von knallsaurem Natrium mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung (SCHOLVIEN, J. pr. [2] 32, 462). — Nadeln mit 1—2 H<sub>2</sub>O (aus Wasser); schmilzt wasserhaltig bei 85—86° (W., H.), 81° (SCH.). Verwittert langsam an der Luft und wird beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure rasch wasserfrei (W., H.; P., T.); die wasserfreie Verbindung verpufft bei 106° oder beim Erhitzen auf dem Spatel; explodiert nicht beim Schlagen oder Reiben (W., H.; vgl. dagegen SCH.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin und Benzol (W., H.); löslich in Alkalicarbonat-Lösungen (SCH.). Reagiert sauer gegen Lackmus (SCH.). — Bei längerem Aufbewahren von Isocyanursäure erhält man Isoufulminursäure (Syst. No. 4602) (SCH.). Beim Erhitzen der wäBr. Lösung im Rohr auf 130° entstehen Kohlendioxyd und Ammoniak (SCH.). Isocyanursäure liefert beim Erhitzen mit Wasser oder beim Behandeln mit Ammoniak, Alkalilaugen oder Barytwasser bei Zimmertemperatur Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure (Bd. III, S. 776) (W., H.; vgl. SCH.). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure Ammoniak, Hydroxylamin, Blausäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd (P., T.). Verhalten beim Behandeln mit Diazomethan in Äther bei —10°: P., T. — Gibt in kalter wäBriger Lösung mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet (W., H.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HO}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Rotes Pulver. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech oder beim Reiben im Mörtel (SCH.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Verhalten beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther: SCH. —  $\text{PbC}_3\text{HO}_3\text{N}_3 + \text{F}_2\text{O}$ . Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 70°; verpufft schwach bei höherem Erhitzen (SCH.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

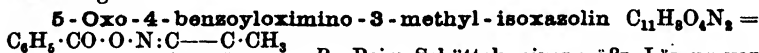
2. Dioxo-Verbindungen  $C_4H_3O_3N$ .1. 4.5-Dioxo-3-methyl-isoxazolin  $C_4H_3O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ .

**5-Oxo-4-oximino-3-methyl-isoxazolin, 4-Isonitroso-3-methyl-isoxazolin-(5)**  
 $C_4H_3O_3N_2 = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Entsteht neben  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäureäthylester beim Behandeln von  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-acetessigsäureäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Soda-Lösung (EPPRECHT, A. 278, 87). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäure bei Zimmertemperatur (NUSSBERGER, B. 25, 2157). Beim Eindampfen einer äther. Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäure (JOWITSCHITSCH, B. 28, 2679). Entsteht neben  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäureäthylester beim Behandeln von Isonitrosoacetessigester mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (BOUVEAULT, WAHL, C. r. 140, 439; Bl. [3] 33, 553; B. 38, 928; vgl. a. CERESOLE, KOECKERT, B. 17, 823; N., B. 25, 2157; J., B. 28, 2675; 30, 2421). Aus  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäureäthylester beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (B., W., C. r. 140, 439; Bl. [3] 33, 556; B. 38, 929; vgl. N., B. 25, 2155), beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad (B., W., Bl. [3] 33, 555) oder, neben dem Monoacetylderivat des  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäureäthylesters, beim Erwärmen mit Acetylchlorid in Äther (B., W., B. 38, 930; vgl. N., B. 25, 2156). Aus dem Diacetylderivat des  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäureäthylesters bei anhaltendem Kochen mit Soda-Lösung (N., B. 25, 2158). — Blättchen (aus Eisessig + Benzol oder aus Wasser). F: 159° (B., W., C. r. 140, 439; Bl. [3] 33, 554; B. 38, 2066). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (N.; J., B. 28, 2675); 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 3,7 Tle. (J., B. 28, 2675). Löslich in Ammoniak, Soda-Lösung und 1 Mol Natronlauge mit roter Farbe; beim Versetzen mit überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung entfärbt (N.; J., B. 28, 2675). Reagiert stark sauer (J., B. 28, 2675). — Gibt beim Oxydieren mit Salpetersäure (D: 1,2) in der Kälte 4-Nitro-3-methyl-isoxazolin-(5) (J., B. 28, 2096, 2682). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) Methyl-furoxan-carbonsäure (Syst. No. 4585) und 4-Nitro-3-methyl-isoxazolin-(5) (J., B. 28, 2681). Geht in wäBr. Lösung langsam in  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäure über (J., B. 28, 2097, 2678, 2679); die Reaktion verläuft nicht quantitativ, das Gleichgewicht ist aber sehr weit zugunsten der Bildung der  $\alpha,\beta$ -Dioximino-buttersäure verschoben;

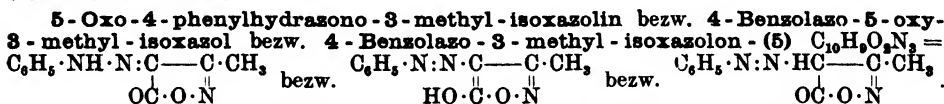
Geschwindigkeit dieser Reaktion (gemessen durch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit): GUINCHARD, *B.* 32, 1734. Die Umwandlung erfolgt quantitativ beim Erwärmen mit Alkalicarbonat-Lösungen (J., *B.* 28, 2679), beim Versetzen mit überschüssiger Alkalilauge oder langsamer beim Versetzen mit Ammoniak (G., *B.* 32, 1732). 4-Isonitroso-3-methyl-isoxazolon-(5) liefert beim Kochen mit 3 Mol Kalilauge Blausäure und 4-Oximino-3-methyl-5-[ $\alpha$ -oximino-äthyl]-isoxazolin (S. 257) (J., *B.* 28, 2675). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder mit Salzsäure erhält man 4-Oximino-3-methyl-5-[ $\alpha$ -oximino-äthyl]-isoxazolin, Hydroxylamin, Kohlendioxyd, etwas Blausäure und eine sehr geringe Menge Ameisensäure (?) (J., *B.* 28, 2676). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid unter Kühlung erhält man eine geringe Menge 5-Oxo-4-methyloximino-3-methyl-isoxazolin (s. u.); zuweilen explodiert das Reaktionsgemisch ziemlich heftig (G.). — Die alkal. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine schokoladenbraune Färbung (WHITELEY, *Soc.* 83, 26). Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung, mit Mercuronitrat einen carminroten und mit Mercurinitrat einen gelben Niederschlag (J., *B.* 28, 2677; B., W., *B.* 38, 2066). — Ammoniumsalze. Über ein gelbes und ein rotes Ammoniumsalz vgl. G. —  $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ . Hellrot (HANTZSCH, KEMMERICH, *B.* 42, 1014). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ . Gelb (G.; H., K.E.). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ . Hellrotes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit rötlicher Farbe, die nach einigen Tagen verschwindet; löslich in absol. Methanol, schwer löslich in absol. Alkohol; zersetzt sich beim Aufbewahren, selbst im Exsiccator, langsam unter Entwicklung von Blausäure (G.). Ein Kaliumsalz der gleichen Zusammensetzung wurde von H., K.E. erhalten, jedoch kristallisiert dieses in violetten Krystallen; es löst sich in Wasser mit carminroter, in Alkohol mit orangeroter und in Pyridin mit violetter Farbe (H., K.E.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ . Carminrotes Krystallpulver. Wird bei 100° heller und explodiert sehr heftig bei 110° (J., *B.* 28, 2678). Unlöslich in kaltem Wasser (C., Koe.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + 2\text{NH}_3$ . Rotviolett (H., K.E.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Rot, amorph. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren oder beim langsamen Erhitzen auf 80° und explodiert bei raschem Erhitzen bei 70° (C., Koe.). Löslich in Alkohol und Wasser mit roter Farbe. — Piperidinsalz  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ . Orange (H., K.E.). — Pyridinsalz  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Citronengelb (H., K.E.). — Verbindung des Silbersalzes mit Pyridin  $2\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Rosa (H., K.E.).



*B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 5-Oxo-4-oximino-3-methyl-isoxazolins (s. o.) (GUINCHARD, *B.* 32, 1733). — Krystalle. F: 65–66°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Petroläther. Löst sich langsam in Alkalilaugen.



*B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 5-Oxo-4-oximino-3-methyl-isoxazolin mit Benzoylchlorid (JOWITSCHITSCH, *B.* 28, 2101). — Fast unlöslich in Wasser und Alkalien.



*B.* Durch Einw. von 1 Mol Natriumnitrit-Lösung auf eine Lösung von je 1 Mol Acetessigester, Anilin und Salzsäure in konzentrierter wäßriger Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung (SCHIFF, *B.* 28, 2732). Durch Einw. eines Benzoldiazoniumsalzes auf das Oxim des Acetessigesters (SCH.; SCH., VICIANI, *B.* 30, 1164; G. 27 II, 78). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf das Oxim des Acetessigsäure-anilids in heißer Essigsäure (KNORR, REUTER, *B.* 27, 1174). Aus Benzolazoacetessigester und Hydroxylamin in alkal. Lösung (SCH., V.; vgl. BÜLOW, HÆCKING, *B.* 44 [1911], 238, 242). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-anilid mit starker Natronlauge (K., R.). Aus 3-Methyl-isoxazolon-(5) und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung unter Kühlung (K., R.). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf das Natriumsalz des 3-Methyl-4-isopropyliden-isoxazolons-(5) in Wasser (SCH., BETTI, *B.* 30, 1342; G. 27 II, 214). Bei längerem Erwärmen von 5-Imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin (S. 256) mit Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 96). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 188–189° (v. M.), 189° (K., R.), 192° (Zers.) (SCH., V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in verd. Alkalilaugen, unlöslich in Wasser und Säuren (K., R.). — Gibt bei schwachem Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol  $\alpha$ , $\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in starker Essigsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 328) (K., R., *B.* 27, 1172, 1176). —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Zur Zusammensetzung vgl. B., H., *B.* 44 [1911], 240. Gelbrote Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (SCH., V.).

**5-Oxo-4-o-tolylhydrazono-3-methyl-isoxasolin** bzw. **4-o-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-o-Toluolazo-3-methyl-isoxasolin-(5)**)  $C_{11}H_{11}O_2N_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \overset{\text{OC} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \overset{HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw. weitere desmotrope

Form. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Natriumnitrit-Lösung auf eine Lösung von je 1 Mol Acetessigester, o-Toluidin und Salzsäure in konzentrierter wäßriger Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1165; *G.* 27 II, 80; vgl. SCH., *B.* 28, 2732). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 154–155° (SCH., V.).

**5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-isoxasolin** bzw. **4-p-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-p-Toluolazo-3-methyl-isoxasolin-(5)**)  $C_{11}H_{11}O_2N_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \overset{\text{OC} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \overset{HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw. weitere desmotrope

Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1165; *G.* 27 II, 81). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). *F.*: 202°.

**5-Oxo-4-α-naphthylhydrazono-3-methyl-isoxasolin** bzw. **4-α-Naphthalinazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-α-Naphthalinazo-3-methyl-isoxasolin-(5)**)  $C_{14}H_{11}O_2N_2 =$   
 $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C \overset{\text{OC} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C \overset{HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw. weitere desmotrope Form.

*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1165; *G.* 27 II, 81). — Ziegelrote Krystalle (aus Benzol). *F.*: 168–170°.

**5-Oxo-4-β-naphthylhydrazono-3-methyl-isoxasolin** bzw. **4-β-Naphthalinazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-β-Naphthalinazo-3-methyl-isoxasolin-(5)**)  $C_{14}H_{11}O_2N_2 =$   
 $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C \overset{\text{OC} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C \overset{HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw. weitere desmotrope Form.

*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1166; *G.* 27 II, 81). — Rote Krystalle (aus Benzol). *F.*: 200°.

**5-Oxo-4-[2-methoxy-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxasolin** bzw. **Anisol-(2-azo-4)-[5-oxy-3-methyl-isoxazol]** (**Anisol-(2-azo-4)-[3-methyl-isoxasolin-(5)]**)  $C_{11}H_{11}O_3N_2 =$   
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \overset{\text{OC} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \overset{HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.

weitere desmotrope Form. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1164; *G.* 27 II, 79). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172° bis 173°.

**5-Imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxasolin** bzw. **4-Benzolazo-5-amino-3-methyl-isoxazol**  $C_{10}H_{10}ON_4 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \overset{HN \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \overset{H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N}{\parallel} C \cdot CH_3$   
bzw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. einer kalten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid auf 5-Amino-3-methyl-isoxazol (*S.* 157) (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 95). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 119°. — Bei längerem Erwärmen mit Salzsäure entsteht 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin (*S.* 255).

**2. 5-Formyl-isoxazolone-(4), Isoxazolone-(4)-aldehyd-(5)**  $C_4H_5O_3N =$   
 $OC \text{---} CH$   
 $OHC \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot N$

**4-Oximino-5-oximinomethyl-isoxasolin, Isoxazolone-(4)-aldehyd-(5)-dioxim**  
 $C_4H_5O_3N_2 =$   
 $HO \cdot N : C \text{---} CH$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Eindampfen von 2 Mol Glyoxal mit 3 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser (MIOLATI, *G.* 25 II, 214). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 176° (Zers.). Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkaliläugen, Alkalicarbonaten und Säuren. —  $C_4H_5O_3N_2 + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

**3. 2,4-Dioxo-5-äthyliden-oxazolidin**  $C_2H_5O_2N =$   
 $OC \text{---} NH$   
 $CH_3 \cdot CH : \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot CO$

**4-Oxo-2-thion-5-äthyliden-thiazolidin, 5-Äthyliden-rhodanin**  $C_2H_5ONS_2 =$   
 $OC \text{---} NH$   
 $CH_3 \cdot CH : \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CS$  *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. Aldehydammoniak und 1 Tl.



Krystalle. F: 161–163°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht das N-Acetylderivat der Loiponsäure.

2. **5,5'-Dioxo-2-methyl-hexahydro-[furano-2':3':2,3-pyrrol]<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_3N = H_2C-CH-CH_2$ . Vgl.  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-imid, Bd. III, S. 809. Über weitere analog gebaute Verbindungen vgl. die Artikel  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-anil (Bd. XII, S. 535),  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-o-tolyimid (Bd. XII, S. 825),  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-p-tolyimid (Bd. XII, S. 973),  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure- $\alpha$ -naphthylimid (Bd. XII, S. 1251),  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure- $\beta$ -naphthylimid (Bd. XII, S. 1304) und Anhydro- $[\beta$ -acetyl-glutarsäure-mono-( $\beta$ -äthyl- $\beta$ -phenylhydrazid)] (Bd. XV, S. 378).

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_3N$ .

1. **6-Oxo-3,5-dimethyl-4-acetyl- $\Delta^3$ -dihydro-1,2-oxazin**  $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot HC \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C \cdot CH_3$ .

$OC-O-N$   
**6-Oxo-3,5-dimethyl-4-[ $\alpha$ -oximino-äthyl]- $\Delta^3$ -dihydro-1,2-oxazin**  $C_8H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot HC \cdot CH(CO(CH_3):N \cdot OH) \cdot C \cdot CH_3$ . B. Bei 24-stündigem Kochen von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -diacetyl-propionsäure-äthylester mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Alkohol (MARCH, C. r. 134, 180; A. ch. [7] 26, 330). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203–204° (MAQUENNEScher Block). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

2. **[Piperidin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)-anhydrid, Cincholoiponsäureanhydrid**  $C_8H_{11}O_3N$ , s.  $H_2C-CH_2-CH-CH_2-CO$   
 $HN-CH_2-CH-CO-O$   
 nebenstehende Formel.

a)  **$\alpha$ -Cincholoiponsäure-anhydrid**  $C_8H_{11}O_3N$ .

**Inaktive Form, dl- $\alpha$ -Cincholoiponsäure-anhydrid**  $C_8H_{11}O_3N$ .

N-Acetyl-dl- $\alpha$ -cincholoiponsäure-anhydrid  $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_2H_5 \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CO-O \end{matrix}$ .

B. Beim Kochen von dl- $\alpha$ -Cincholoiponsäure-hydrobromid (Bd. XXII, S. 127) mit Acetanhydrid (WOHL, MAAG, B. 42, 629). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 121°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — Beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad entsteht das N-Acetylderivat der dl- $\alpha$ -Cincholoiponsäure.

b)  **$\beta$ -Cincholoiponsäure-anhydrid**  $C_8H_{11}O_3N$ .

a) **d- $\beta$ -Cincholoiponsäure-anhydrid**  $C_8H_{11}O_3N$ .

N-Acetyl-d- $\beta$ -cincholoiponsäure-anhydrid  $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_2H_5 \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CO-O \end{matrix}$ .

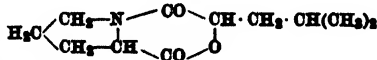
B. Beim Erwärmen von salzsaurer d- $\beta$ -Cincholoiponsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (SKRAUP, M. 17, 372). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 130–131°. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht N-Acetyl-d- $\beta$ -cincholoiponsäure.

$\beta$ ) **dl- $\beta$ -Cincholoiponsäure-anhydrid**  $C_8H_{11}O_3N$ .

N-Acetyl-dl- $\beta$ -cincholoiponsäure-anhydrid  $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_2H_5 \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CO-O \end{matrix}$ .

B. Beim Kochen von bromwasserstoffsaurer dl- $\beta$ -Cincholoiponsäure mit Acetanhydrid (WOHL, MAAG, B. 42, 630). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135–136°. — Beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad erhält man das N-Acetylderivat der dl- $\beta$ -Cincholoiponsäure.

7. **3,6-Dioxo-2-isobutyl-4,5-trimethylen-morpholin, Lacton des N-[ $\alpha$ -Oxy-isocaproyl]-prolins**  $C_{11}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



a) **Linksdrehende Form, Lacton des N-[akt.- $\alpha$ -Oxy-isocaproyl]-l-prolins**  $C_{11}H_{17}O_3N$ . B. Beim Erhitzen von N-[akt.- $\alpha$ -Oxy-isocaproyl]-l-prolin-amid (Bd. XXII, S. 3) auf 140–145° (E. FISCHER, REIF, A. 368, 132). Bei 24-stündigem Stehenlassen von

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

N-[d- $\alpha$ -Brom-isocaproyl]-l-prolin mit Natronlauge und nachfolgendem Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung (F., R.). — Nadeln (aus Wasser). F: 164° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : —166,8° (Eisessig; p = 3). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Petroläther, Äther und Wasser; leicht löslich in warmen verdünnten Alkalilösungen.

b) *Inaktive Form, Lacton des inaktiven N-[ $\alpha$ -Oxy-isocaproyl]-prolins* C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. B. Beim Erhitzen von inaktivem N-[ $\alpha$ -Oxy-isocaproyl]-prolin-amid (Bd. XXII, S. 7) auf 145° (E. FISCHER, ABDERHALDEN, B. 37, 3075; vgl. F., REIF, A. 363, 135). — Nadeln (aus Wasser). F: 124° (korr.) (F., R.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther und Petroläther (F., A.).

### 3. Dioxo-Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n-7</sub>O<sub>3</sub>N.

**[3.6-Oxido-1.2-dimethyl-cyclohexan-dicarbon-säure-(1.2)]-imid, Cantharidinimid** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, s. nebenstehende Formel. B. Aus Cantharidin (Bd. XIX, S. 161) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (ANDERLINI, G. 21 I, 457; B. 23, 486) oder beim Kochen mit wäßr. Ammoniak (H. MEYER, M. 18, 408; 21, 966). — Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder konz. Salzsäure). Monoklin prismatisch (NEGRI, G. 21, 458; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 456). F: 200—201° (A., G. 21 I, 458), 197° (M.). Ist unzersetzt destillierbar (M.). Leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in warmen Alkalilösungen und verd. Säuren (A., G. 21 I, 459; M.). Verhalten beim Titrieren mit Kalilauge und Barytwasser: M., M. 21, 969. — Entwickelt auch bei längerem Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser kein Ammoniak (A., B. 24, 1993; G. 21 I, 460). Beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure erhält man [1.2-Dimethyl-4<sup>aa</sup>-dihydrophthalsäure]-imid (Bd. XXI, S. 430) (GADAMER, A. 260 [1922], 213, 214; vgl. A., G. 23 I, 126; M., M. 21, 968). — Kaliumsalz. Krystallwasserhaltige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol unter Zersetzung (M., M. 21, 971).

**N-Methyl-cantharidinimid** C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·CH<sub>3</sub><sup>1)</sup>. B. Aus Cantharidin beim Erhitzen mit Methylamin in Methanol im Rohr auf 140—145° (ANDERLINI, B. 24, 1993; G. 21 I, 461) oder beim Kochen mit konzentrierter wäßriger Methylamin-Lösung (H. MEYER, M. 21, 976). Beim Erhitzen von Cantharidinimid mit überschüssigem Methyljodid, Natriumcarbonat und Methanol im Rohr auf 100° (A., B. 24, 1994; G. 21 I, 461). Entsteht neben Cantharidinimid beim Erhitzen von Cantharidinsäure-dimethylester (Bd. XVIII, S. 326) mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 200° (M., M. 21, 974). — Nadeln (aus Wasser). F: 125° (korr.) (A.; M.). Rhombisch (NEGRI, B. 24, 1994; G. 21 I, 462; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 457). Sublimiert bei Wasserbadtemperatur langsam in Nadeln (M.). Ist unzersetzt destillierbar (A.; M.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (A.).

**N-Äthyl-cantharidinimid** C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von Cantharidin mit Äthylamin in Alkohol im Rohr auf 140—150° (ANDERLINI, G. 21 I, 462; B. 24, 1994). Beim Erhitzen von Cantharidinimid mit Äthyljodid, Natriumcarbonat und Alkohol im Rohr auf 150° (A.). Beim Erwärmen von Cantharidinimid-kalium mit Äthyljodid und Chloroform unter Druck auf dem Wasserbad (H. MEYER, M. 21, 971). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (NEGRI, G. 21 I, 463; B. 24, 1994; GAREIS, M. 21, 972; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 457). F: 105° (A.; M.). Löslich in warmem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln (A.).

**N-Isoamyl-cantharidinimid** C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von Cantharidinimid mit Isoamyljodid, Natriumcarbonat und Alkohol im Rohr auf 160° (ANDERLINI, G. 21 I, 464; B. 24, 1995). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 46°. Fast unlöslich in warmem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

**N-Allyl-cantharidinimid** C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH=CH<sub>2</sub><sup>1)</sup>. B. Aus Cantharidin und Allylamin in Propylalkohol im Rohr bei 150° (ANDERLINI, G. 21 I, 464; B. 24, 1995). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (NEGRI, G. 21 I, 465; B. 24, 1995; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 457). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol und den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

**N-Phenyl-cantharidinimid, Cantharidinanil** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von Cantharidin mit Anilin und Benzol im Rohr auf 210—220° (ANDERLINI,

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichte Arbeit von GADAMER, A. 260 [1922], 200, 203.



**G. 21 I, 466; B. 24, 1995.** — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G. 21 I, 467; B. 24, 1995*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 458*). F: 129°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in warmem Wasser.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-cantharidinimid**  $C_{20}H_{15}O_3N = C_{10}H_{15}O_3N \cdot C_{10}H_5$ . <sup>1)</sup> **B.** Aus Cantharidin und  $\alpha$ -Naphthylamin in Alkohol beim Kochen oder besser beim Erhitzen im Rohr auf 150° bis 160° (ANDERLINI, *G. 21 I, 467; B. 24, 1996*). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G. 21 I, 468; B. 24, 1996*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 458*). F: 230–232°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser.

**N-Acetyl-cantharidinimid**  $C_{15}H_{15}O_4N = C_{10}H_{15}O_3N \cdot CO \cdot CH_3$ . <sup>1)</sup> **B.** Bei 24-stündigem Erhitzen von Cantharidinimid mit Acetanhydrid im Rohr auf 200° (ANDERLINI, *G. 21 I, 469; B. 24, 1996*). — Krystalle (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol verseift.

**N-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-cantharidinimid**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = C_{10}H_{15}O_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . <sup>1)</sup> **B.** Entsteht neben N,N'-Äthylen-di-cantharidinimid (s. u.) beim Erwärmen von Cantharidin mit Äthylendiamin in Alkohol im Rohr auf 100° (ANDERLINI, *G. 23 I, 131, 134*). — Krystalle (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 94–95°; ätherhaltige Krystalle (aus Äther) vom Schmelzpunkt 50–53°. Äußerst leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Reagiert alkalisch gegen Lackmus. —  $C_{15}H_{19}O_3N_2 + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol oder Wasser). Triklin pinakoidal (NEGRI, *G. 23 I, 135*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 461*). F: 258°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol. —  $2C_{15}H_{19}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Wird bei 250° braun, zersetzt sich bei 257°.

**N,N'-Äthylen-di-cantharidinimid**  $C_{22}H_{28}O_6N_2 = C_{10}H_{15}O_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_{10}H_{13}O_3$ . <sup>1)</sup> **B.** s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln und Schuppen (aus verd. Alkohol) (ANDERLINI, *G. 23 I, 131*). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G. 23 I, 133*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 460*). F: 219° bis 220°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in warmem, unlöslich in kaltem Wasser.

**N-Oxy-cantharidinimid**, „Cantharidoxim“  $C_{10}H_{13}O_3N = C_{10}H_{13}O_3N \cdot OH$ . <sup>1)</sup> **B.** Beim Erhitzen von Cantharidin mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Rohr auf 160–180° (HOMOLKA, *B. 19, 1084*). Bei 24-stündigem Erwärmen von cantharidinsäurem Natrium mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in Wasser auf 30–40° (H.). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). Monoklin prismatisch (NEGRI, *Z. Kr. 23, 199*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 459*). F: 166°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° Cantharidin und Hydroxylamin. Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge zersetzt. —  $AgC_{10}H_{13}O_4N$ . Prismen.

**Methyläther, N-Methoxy-cantharidinimid**  $C_{11}H_{15}O_4N = C_{10}H_{13}O_3N \cdot O \cdot CH_3$ . **B.** Aus dem Silbersalz des Cantharidoxims (s. o.) und überschüssigem Methyljodid im Rohr bei 100° (HOMOLKA, *B. 19, 1085*). — Prismen (aus Äther). F: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150° Cantharidin.

**N-Anilino-cantharidinimid**, „Cantharidphenylhydrazon“ <sup>1)</sup>  $C_{16}H_{15}O_3N_2 = C_{10}H_{13}O_3N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . <sup>1)</sup> **B.** Beim Erhitzen von Cantharidin mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf 200–220° (H. MEYER, *M. 18, 403*) oder in 50%iger Essigsäure auf 135–140° (ANDERLINI, *G. 21 I, 455; B. 23, 485*). — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch bipyramidal (NEGRI, *G. 21 I, 456; FOCKE, M. 18, 403*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 460*). F: 237–238° (A.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (A.); unlöslich in Alkalilaugen (M.). — Reduziert siedende wäßrig-alkoholische Fehlingsche Lösung (M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit etwas Ferrichlorid oder Chromsäure eine weinrote Färbung (M.).

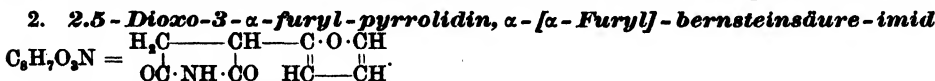
**x.x-Dibrom-cantharidphenylhydrazon**  $C_{16}H_{13}O_3N_2Br_2$ . **B.** Beim Kochen von Cantharidphenylhydrazon mit Brom in Eisessig (SPIEGEL, *B. 26, 140*). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (korr.).

**x.x-Dinitro-cantharidphenylhydrazon**  $C_{16}H_{13}O_3N_4 = N_2C_{10}H_{11}O_3(NO_2)_2$ . **B.** Beim Behandeln von Cantharidphenylhydrazon mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung (ANDERLINI, *G. 23 I, 123*; vgl. a. SPIEGEL, *B. 26, 141*). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 320° (A.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig mit gelber Farbe (A.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und 25%iger Essigsäure Cantharidinimid (A.). Gibt bei der Einw. von Natrium und Alkohol Cantharidin (A.). — Färbt sich beim Behandeln mit Alkalilaugen rot (A.).

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. S. 259.

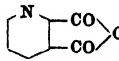
4. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-9}O_3N$ .Dioxo-Verbindungen  $C_8H_7O_3N$ .

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2- $\alpha$ -furyl-pyrrolidin  $C_{20}H_{15}O_3N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{HC} - \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{CH} - \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \end{array}$  Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-TURNLACKH,  
*M.* 20, 487; SIMON, CONDUCHE, *A. ch.* [8] 12, 17; BORSCHKE, *B.* 41, 3886. — *B.* Aus Furfurol,  
 Anilin und Brenztraubensäure in kaltem Äther oder Alkohol (DOEBNER, *A.* 242, 284). —  
 Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 185° (Zers.); leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in  
 kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in kalten Säuren und Alkalilaugen  
 (D.). — Beim Erhitzen mit Alkalilaugen oder Säuren wird Anilin abgespalten (D.).

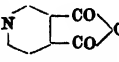


$\alpha\text{-[}\alpha\text{-Furyl]}\text{-bernsteinsäure-anil } C_{14}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} H_2C - CH - C \cdot O \cdot CH \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{CO} \quad \text{HC} - \text{CH} \end{array}$  *B.*  
 Beim Erhitzen von  $\alpha\text{-Furyl]}\text{-bernsteinsäure}$  (Bd. XVIII, S. 332) mit Anilin auf 150—160°  
 (SANDELIN, *B.* 31, 1121). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 152,5°. Sehr schwer löslich in Wasser.

5. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-11}O_3N$ .1. Dioxo-Verbindungen  $C_7H_5O_3N$ .

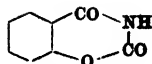
1. *[Pyridin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid, Chinolinsäure-anhydrid*  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erhitzen von  1 Tl. Chinolinsäure mit 2 Tln. Acetanhydrid auf 150° (BERNTSEN, METTEGANG, *B.* 20, 1209; PHILIPS, *A.* 288, 255). — Prismen. F: 134,5° (B., M.). — Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die heiße Benzol-Lösung das Ammoniumsalz des Chinolinsäure- $\alpha$ -amids (PR.). Liefert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2) (B., M.; JETTEL, *M.* 17, 516). Bei der Einw. von Methanol entsteht als Hauptprodukt Chinolinsäure- $\alpha$ -methylester neben wenig Chinolinsäure- $\beta$ -methylester (KIRPAL, *M.* 27, 364; 28, 441). Beim Erhitzen mit Resorcin bildet sich Fluorazein  $C_{10}H_{11}O_3N$  (Syst. No. 4447) (B., M.).

Hydroxymethylat  $C_8H_7O_4N = (HO)(CH_2)NC_6H_3 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} > O$ . *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Chinolinsäure-methylbetain (Bd. XXII, S. 152) mit Thionylchlorid (KIRPAL, *M.* 22, 373). Das (nicht näher beschriebene) Jodid bildet sich beim Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (K., *M.* 22, 362, 366). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Wasser Chinolinsäure-methylbetain zurück. Beim Kochen des Jodids mit Alkohol und Schütteln der Reaktions-Lösung mit Silberoxyd erhält man Chinolinsäure- $\alpha$ -äthylester-methylbetain. — Chlorid  $C_8H_7O_3N \cdot Cl$ . Pulver.

2. *[Pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid, Cinchomeronsäureanhydrid*  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von  Cinchomeronsäure mit Acetanhydrid (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* 10, 157; St., *M.* 11, 134; FELS, *B.* 37, 2140; KAAS, *M.* 23, 252). Beim Erhitzen von Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) oder von [Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4)]-3.4-anhydrid (S. 351) mit Acetanhydrid (KIRPAL, *M.* 26, 53). — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform). F: 77—78° (St.). Sublimiert bei 120° unter geringer Zersetzung (St.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform (St.). — Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die heiße Benzol-Lösung entsteht das Ammoniumsalz des Cinchomeronsäure- $\gamma$ -amids (G., St.; St.). Liefert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 4-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) und 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(4) (PHILIPS, *B.* 27, 1925; KI., *M.* 30, 357). Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° und Schütteln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Silberoxyd entsteht Apophyllensäure (Bd. XXII, S. 158) (KI., *M.* 23, 768; vgl. KA., *M.* 23, 261). Liefert beim Behandeln mit Methanol bezw. Alkohol Cinchomeronsäure- $\gamma$ -methylester bezw. - $\gamma$ -äthylester (G., St.; St.). Bei der Kondensation mit Phenyllessigsäure in Gegenwart von Kaliumacetat bei 250° bildet sich Benzalmerid (S. 222) (F.).

2. Dioxo-Verbindungen  $C_8H_5O_3N$ .

1. **2,4-Dioxo-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazin, Lactam des Salicylsäure-O-carbonsäure-amids**, **O.N-Carbonyl-salicylamid**  $C_8H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. **B.** In geringer Menge bei längerem Erhitzen von Salicylsäure mit Harnstoff auf  $220^\circ$ , neben Phenol und Cyanursäure (EINHORN, SCHMIDLIN, B. 35, 3656). In geringer Menge neben viel Salicylsäurenitril aus Salicylamid bei der Einw. von Phosgen in Pyridin oder verd. Natronlauge unter Kühlung (Ei., METTLER, B. 35, 3649). In guter Ausbeute bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Salicylamid in Pyridin erst unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (Ei., METTLER, B. 35, 3649). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Salicylamid mit Chlorameisensäureamylester, Diphenylcarbonat, Phenylisocyanat oder Harnstoff (Ei., SCH.). Aus o-Carbäthoxy-salicylamid beim Erwärmen auf  $100^\circ$  oder beim Kochen mit Wasser (BOGISCHE, Ch. Z. 13, 1078; B., Dissertat. [Rostock 1889], S. 17). Beim Erhitzen von o-Aminoformyl-salicylamid auf  $186^\circ$  (B.). Aus N-Acetyl-O.N-carbonyl-salicylamid (S. 263) beim Behandeln mit Wasser oder beim Kochen mit Alkohol (B., Dissert., S. 32). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F:  $227^\circ$  (Ei., M.),  $229,9^\circ$  (korr.) (B., Dissert., S. 18). Siedet bei ca.  $320^\circ$  (unkorr.) fast ohne Zersetzung (B., Dissert., S. 18). Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser (B., Dissert., S. 18). — Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte wäBr. Lösung des Natriumsalzes entsteht N-Chlor-O.N-carbonyl-salicylamid (Ei., M.). Gibt beim Behandeln mit Kalilauge oder Ammoniak Salicylamid (B., Dissert., S. 18). Ist gegen siedende Salzsäure beständig (B., Dissert., S. 19). Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid erhält man bei  $175^\circ$  O.N-Carbonyl-[2-oxy-thiobenzamid] (S. 263), bei  $195^\circ$  O.N-Thiocarbonyl-[2-oxy-thiobenzamid] (S. 264) (B., Dissert., S. 44, 45). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf  $120^\circ$  bis  $150^\circ$  N-Methyl-O.N-carbonyl-salicylamid, mit Bromacetophenon in Alkohol auf dem Wasserbad N-Phenacyl-O.N-carbonyl-salicylamid (Ei., M.). Liefert beim Kochen mit Anilin das O-Carbonylsäurederivat des Salicylamids (Bd. XII, S. 343) (B., Ch. Z. 13, 1078; B., Dissert., S. 36), beim Erhitzen mit Anilin auf  $200$ – $220^\circ$  Diphenylharnstoff und wenig Salicylamid (Ei., M.). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure bildet sich Salicylamid-O-carbonsäurephenylhydrazid (Bd. XV, S. 287); beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf  $160^\circ$  erhält man eine Verbindung  $C_{14}H_{11}O_3N_2$  (s. u.) (B., Dissert., S. 40). —  $NaC_8H_4O_3N$ . Blättchen. Unlöslich in Alkohol (Ei., M.). — Kaliumsalz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (B., Dissert., S. 19). —  $AgC_8H_4O_3N + H_2O$ . Nadeln (aus Ammoniak) (Ei., M.; vgl. B., Dissert., S. 19).



Verbindung  $C_{14}H_{11}O_3N_2$ . **B.** Beim Erhitzen von Salicylamid-O-carbonsäurephenylhydrazid (Bd. XV, S. 287) auf  $200^\circ$  (BOGISCHE, Dissert. [Rostock 1889], S. 40). Beim Erhitzen von O.N-Carbonyl-salicylamid mit Phenylhydrazin auf  $160^\circ$  (B.). Beim Erwärmen von O.N-Carbonyl-[2-oxy-thiobenzamid] (S. 263) mit Phenylhydrazin in Alkohol (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $246^\circ$  (korr.). Leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Leicht löslich in Kalilauge. — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte. Ist beständig gegen Alkalilauge, konz. Ammoniak und Salzsäure selbst bei  $210^\circ$ . Färbt Ferrichlorid-Lösung schmutziggriin.

**N-Methyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_9H_7O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$ . **B.** Aus dem

Natriumsalz des O.N-Carbonyl-salicylamids beim Behandeln der wäBr. Lösung mit Dimethylsulfat oder beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf  $120$ – $150^\circ$  (EINHORN, METTLER, B. 35, 3651). Nadeln (aus Methanol). F:  $146^\circ$ . Leicht löslich in heißem Eisessig und Essigester; schwer in Benzol und Chloroform.

**N-Äthyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot C_2H_5 \\ | \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$ . **B.** Beim Er-

wärmen des Natriumsalzes des O.N-Carbonyl-salicylamids mit Äthyljodid in Alkohol (EINHORN, METTLER, B. 35, 3652; vgl. BOGISCHE, Dissert. [Rostock 1889], S. 21). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $107^\circ$  (Ei., M.),  $110^\circ$  (korr.) (B.). Kp:  $295^\circ$  (unkorr.) (B.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser (Ei., M.; B.). — Beim Erhitzen mit wäBr. Ammoniak auf  $120$ – $130^\circ$  entsteht N-Äthyl-salicylamid (B.).

**N-[β-Brom-äthyl]-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{10}H_9O_3NBr = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \\ | \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$ . **B.** Aus dem Kaliumsalz des O.N-Carbonyl-salicylamids und

Äthylenbromid (BAYER & Co., D.R.P. 164510; C. 1905 II, 1754; Frdl. 8, 921). — Liefert mit Hexamethylenetetramin in Chloroform eine Additionsverbindung (s. Bd. I, S. 589).

**N-Phenyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{14}H_9O_3N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Salicylanilid und Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Beim Behandeln mit Alkalilauge oder beim Erhitzen mit konz. Ammoniak bildet sich Salicylanilid zurück.

**N-Benzyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des O.N-Carbonyl-salicylamids mit Benzylchlorid auf 170° (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 23). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 150° N-Benzyl-salicylamid.

**N-Phenacyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot CH_2 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des O.N-Carbonyl-salicylamids beim Erwärmen mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (Einhorn, Mettler, *B.* 35, 3652). — Nadeln (aus Aceton). F: 187°. Schwer löslich in Alkohol.

**N-Acetyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{10}H_7O_4N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot CH_3 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz oder Silbersalz des O.N-Carbonyl-salicylamids und Acetylchlorid (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 32). — Schuppen (aus Alkohol). F: 140°. — Beim Behandeln mit Wasser oder beim Kochen mit Alkohol wird O.N-Carbonyl-salicylamid zurückgebildet.

**N-Benzoyl-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_{18}H_{13}O_4N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus O.N-Carbonyl-salicylamid und Benzoylchlorid in Pyridin (Einhorn, Mettler, *B.* 35, 3651). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin.

**O.N - Carbonyl - salicylamid - N - essigsäure, O.N - Carbonyl - salicylursäure**  $C_{10}H_7O_5N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot CH_2 \cdot \text{CO}_2H \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erwärmen des Amids der O.N-Carbonyl-salicylursäure (s. u.) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 27). — Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 230° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° Salicylursäure. —  $AgC_{10}H_5O_5N$ . Nadeln.

**Äthylester**  $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot CH_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des O.N-Carbonyl-salicylamids beim Erhitzen mit Chloressigsäureäthylester im Rohr auf 150° (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (korr.). — Zersetzt sich beim Kochen. Liefert bei der Einw. von Ammoniak das Amid (s. u.).

**Amid**  $C_{10}H_9O_4N_2 = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot CH_2 \cdot \text{CO} \cdot NH_2 \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des O.N-Carbonyl-salicylamids beim Erhitzen mit Chloressigsäureamid im Rohr auf 150° (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 26). Aus der vorhergehenden Verbindung bei der Einw. von Ammoniak (B.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad O.N-Carbonyl-salicylursäure.

**N-Chlor-O.N-carbonyl-salicylamid**  $C_8H_5O_3NCl = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NCl} \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte wäbr. Lösung des Natriumsalzes des O.N-Carbonyl-salicylamids (Einhorn, Mettler, *B.* 35, 3652). — Niederschlag (aus Essigester). F: 179–180°. Schwer löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Essigester. Gibt leicht Chlor ab.

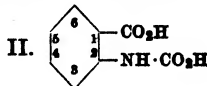
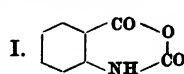
**2-Oxo-4-thion-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin, O.N-Carbonyl-[2-oxy-thiobenzamid]**  $C_8H_5O_2NS = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot \text{NH} \\ \text{O} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von O.N-Carbonyl-salicylamid mit Phosphorpentasulfid auf 175° (Bogisch, Dissert. [Rostock 1889], S. 45). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. — Gibt beim Behandeln mit Kalilauge Salicylsäure. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol die Verbindung  $C_{14}H_{11}O_2N_2$  (S. 262).

**2.4-Dithion-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin, O.N-Thiocarbonyl-[2-oxy-thiobenzamid]**  $C_8H_5ONS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CS-NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CS} \end{smallmatrix}$ . B. Aus O.N-Carbonyl-salicylamid durch Einw. von Phosphorpentasulfid bei 195° (BOGISCHE, Dissert. [Rostock 1889], S. 44). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 237—240°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Bildung von Salicylsäure.

Verbindung  $C_8H_5ON_2S$ . B. Beim Erwärmen von O.N-Thiocarbonyl-[2-oxy-thiobenzamid] mit Phenylhydrazin in Alkohol (BOGISCHE, Dissert. [Rostock 1889], S. 47). — Nadeln (aus Chloroform). F: 253° (unkorr.).

**2. 2.6-Dioxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin, [2-Carboxyamino-benzoesäure]-anhydrid, [Anthranilsäure-N-carbonsäure]-anhydrid, Isatosäureanhydrid<sup>1)</sup>** („Anthranilcarbonsäure“)

$C_8H_5O_3N$ , Formel I. Bezeichnung der vom Namen „Isatosäure“ abgeleiteten Namen s. im Schema II. — Zur Konstitution vgl. ERDMANN, B. 32, 2195. — B. Beim Kochen von 1 Tl. Anthranilsäure mit 3 Tln. Chlorameisensäureäthylester (NIEMENTOWSKI, ROZĄŃSKI, B. 22, 1673; vgl. ERDMANN, B. 32, 2163). Beim Einleiten von Phosgen in die wäsr. Lösung von anthranilsaurem Natrium (E., B. 32, 2164; D.R.P. 110577; C. 1900 II, 506; *Frdl.* 5, 148). Aus 2-Carboxyamino-benzoesäure beim Kochen mit Chlorameisensäureäthylester (N., R.) oder besser mit Acetylchlorid (BREDT, HOR, B. 33, 27; BAYER & Co., D.R.P. 112976; C. 1900 II, 794; *Frdl.* 6, 154). Bei der Oxydation von Isatin mit Chromtrioxyd in Eisessig erst unter Kühlung, zuletzt bei ca. 60° (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 85, 469). Entsteht neben dem Natriumsalz der Anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 358) bei der Oxydation von Phthalimid mit 1 Mol Natriumhypochlorit bei Gegenwart von 1—1,2 Mol Natriumhydroxyd in wäsr. Lösung unter Kühlung (Höchstes Farbw., D.R.P. 127138; C. 1902 I, 78; *Frdl.* 6, 156; MOHR, *J. pr.* [2] 80, 10, 14, 18, 24). Beim Erhitzen von Anthranil (S. 39) mit Chlorameisensäureäthylester auf 120—140° (FRIEDLAENDER, WLEÜGEL, B. 16, 2227). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig), Tafeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (FOCK, B. 33, 27; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 565). Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; F: 230° (Zers.) (FRIEDL., WL.; K., *J. pr.* [2] 30, 471, 233—235° (Zers.) (N., R.), 252—253° (korr.; Zers.) (FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 884); zur Schmelzpunktbestimmung vgl. a. E., B. 32, 2165; BR., H., B. 33, 28; MOHR, *J. pr.* [2] 80, 26. Schwer löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol und Isoamylalkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther (N., R.; vgl. K., *J. pr.* [2] 30, 471). 1 Tl. löst sich in ca. 23 Tln. siedendem Aceton (K., *J. pr.* [2] 30, 471).



Isatosäureanhydrid spaltet bei längerem Kochen mit Wasser oder bei gelindem Erwärmen mit starker Salzsäure oder mäßig konz. Schwefelsäure Kohlendioxyd ab unter Bildung von Anthranilsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 86, 472). Beim Eintragen von 1 Mol Isatosäureanhydrid in 1—1,1 Mol verd. Alkalilauge bei 0° erhält man die blau fluorescierenden Lösungen der entsprechenden Isatosäureanhydrid-Salze (S. 265) (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 288, 300; vgl. FRIEDLAENDER, WLEÜGEL, B. 16, 2228). Beim Auflösen in kalter überschüssiger (ca. 5 Mol) Alkalilauge oder Barytwasser bilden sich die entsprechenden Salze der Isatosäure (Bd. XIV, S. 344), die beim Aufbewahren der Lösungen langsam, beim Aufkochen oder Ansäuern sofort in Carbonat und anthranilsaures Salz zerfallen (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 285; vgl. K., *J. pr.* [2] 30, 475). Bei allmählichem Eintragen von 1,5 n-Kalilauge in eine Suspension von Isatosäureanhydrid in siedendem Wasser entsteht Anthranoyl-anthranilsäure (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 296, 304). Liefert bei kurzer Einw. von kalter Soda-Lösung isatosaures Natrium; bei längerer Einw. oder beim Kochen bilden sich Anthranilsäure, Carbanilid-dicarbonsäure-(2,2') und Kohlendioxyd (ERDMANN, B. 32, 2165; vgl. MOHR, *J. pr.* [2] 79, 324). Beim Behandeln mit kaltem wäbrigem Ammoniak oder bei der Einw. von Ammoniakgas bei 60° erhält man Anthranilsäureamid und Ammoniumcarbonat (K., *J. pr.* [2] 30, 475, 476). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die wäsr. Suspension von Isatosäureanhydrid bei ca. 70° erhält man 5-Nitro-salicylsäure (K., *J. pr.* [2] 30, 481). Beim Lösen in Salpetersäure (D: 1,48) bildet sich [5-Nitro-isatosäure]-anhydrid (K., *J. pr.* [2] 30, 477). Gibt bei 1-stündigem Erwärmen mit 2 Tln. Brom in Eisessig auf 80—100° [5-Brom-isatosäure]-anhydrid (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 33). Beim 10-stündigen Erwärmen mit 4 Tln. Brom in Eisessig auf 100° erhält man 3.5-Dibrom-anthranilsäure und 2.4.6-Tribrom-anilin (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 36; vgl. LESSER, WEISS, B. 46 [1913], 3942; GRANDMOUGIN, B. 47 [1914], 384; C. r. 173 [1921], 984 Anm. 1). Einw. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid: v. MEYER, *J. pr.* [2] 80, 486; v. M., BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 27. Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht 2-Amino-benzhydroxamsäure (Bd. XIV, S. 322) (v. M., BE., *J. pr.* [2] 33, 20). Liefert mit Hydrazin-

<sup>1)</sup> In der älteren Literatur auch fälschlich als Isatosäure bezeichnet.

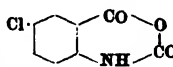
sulfat und Kalilauge (FINGER, *J. pr.* [2] 48, 93) oder mit Hydrazinhydrat in wäbrig-alkoholischer Lösung (THODE, *J. pr.* [2] 69, 93) Anthranilsäure-hydrazid (Bd. XIV, S. 323). — Isatosäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 130—135° 2-Carbomethoxyamino-benzoesäure neben geringen Mengen 2-Carbomethoxyamino-benzoesäuremethylester, Anthranilsäure und ihrem Methylester (E., *B.* 32, 2167; vgl. G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 374; FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 883; s. a. BREDT, HOF, *B.* 33, 28). Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure entsteht Anthranilsäureäthylester (K., *J. pr.* [2] 30, 474). Beim Erhitzen mit 1½ Tln. Phenol auf 180° erhält man Anthranilsäure-phenylester (G. SCH., *J. pr.* [2] 36, 377). Gibt beim Kochen mit Ameisensäure N-Formyl-anthranilsäure und 3-[2-Carboxyphenyl]-chinazolon-(4) (v. M., BE., *J. pr.* [2] 33, 23, 25; vgl. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B.* 35, 3476). Einw. von siedendem Eisessig: G. SCH., *J. pr.* [2] 36, 380. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Acetiminooäthyläther 2-Methyl-chinazolon-(4) (Fr., *J. pr.* [2] 79, 97). Bei längerem Kochen mit 3 Tln. Acetanhydrid bildet sich N-Acetyl-anthranilsäure (G. SCH., *J. pr.* [2] 36, 382). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid im Rohr auf 210° Benzoylanthranil (S. 221) (v. M., *J. pr.* [2] 30, 486; v. M., BE., *J. pr.* [2] 33, 19). Gibt beim Behandeln mit wäbriger oder alkoholischer Methyamin-Lösung Anthranilsäure-methylamid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 150); reagiert analog mit Äthylamin (Fr., *J. pr.* [2] 37, 437), ferner mit Anilin (K., *J. pr.* [2] 30, 476) und seinen Homologen (MEHNER, *J. pr.* [2] 63, 283). Liefert beim Erwärmen mit Anthranilsäure unter Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion auf etwa 50° Anthranoyl-anthranilsäure (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 295, 320). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man Anthranilsäure-[β-phenyl-hydrazid] (Bd. XV, S. 407) (v. M., BE., *J. pr.* [2] 33, 21). — Nachweis und Prüfung auf Reinheit: MOHR, *J. pr.* [2] 79, 325.

Salze. Zur Konstitution vgl. MOHR, *J. pr.* [2] 79, 289. Die Lösungen der Salze in Wasser wie auch in verd. Alkohol zeigen bei starker Verdünnung intensive, blaue Fluorescenz (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 288, 308). Die frisch bereiteten wäbr. Lösungen scheiden beim Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure, beim Einleiten von Kohlendioxyd oder auf Zusatz von Ammoniumchlorid- oder Natriumdicarbonat-Lösung Isatosäureanhydrid aus (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 288, 289, 301, 302). Beim Aufbewahren zersetzen sie sich unter Bildung von Isatosäureanhydrid, den entsprechenden Dicarbonaten und den entsprechenden Salzen der Anthranilsäure und Anthranoyl-anthranilsäure (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 293, 294, 303, 304). Die Lösungen der Isatosäureanhydridsalze liefern auf Zusatz von Chlorkalk-Lösung nach kurzer Zeit einen orangefelben Niederschlag, der schnell schmutzig schwarzbraun wird (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 303). — Kaliumsalz. Niederschlag. Schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol, leicht in wasserhaltigem Alkohol und kaltem Wasser (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 308). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Amorphes Pulver. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, schnell beim Erhitzen auf 100° (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 315, 316).

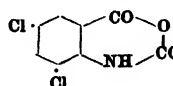
**N-Methyl-isatosäure-anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen

von N-Methyl-N-carbomethoxy(oder N-carbäthoxy)-anthranilsäure auf 220° (HOUBEN, *B.* 42, 3193). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung N-Methyl-anthranilsäure; wird höher und länger erhitzt, so entsteht Methylanilin. Beim Erhitzen mit Phenol bildet sich N-Methyl-anthranilsäure-phenylester.

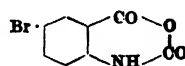
**[5-Chlor-isatosäure]-anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 5-Chlor-isatin mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Kühlung (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 45, 49). — Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 265—268° (Aufschäumen). Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Chlor-2-amino-benzoesäure. Gibt mit heißem Ammoniak 5-Chlor-2-amino-benzamid.



**[3,5-Dichlor-isatosäure]-anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5,7-Dichlor-isatin analog der vorhergehenden Verbindung (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 51). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 254—256° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 3,5-Dichlor-anthranilsäure. Gibt bei längerem Erhitzen mit Ammoniak auf 100° das Amid der 3,5-Dichlor-anthranilsäure.

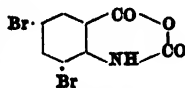


**[5-Brom-isatosäure]-anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{NBr}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 5-Brom-isatin mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Kühlung (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 45, 46). Beim Erhitzen von 1 Tl. Isatosäureanhydrid mit 2 Tln. Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (D., *J. pr.* [2] 33, 33). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 270—275° (Zers.).

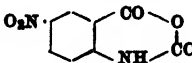


Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Kohlendioxyd und 5-Brom-2-amino-benzoesäure. Heißes Ammoniak bewirkt Spaltung in Kohlendioxyd und 5-Brom-2-amino-benzamid.

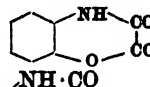
[3.5-Dibrom-isatosäure]-anhydrid  $C_8H_5O_3NBr_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 5.7-Dibrom-isatin mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Kühlung (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 46). — Fleischrote Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 255°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in Eisessig und Aceton. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Kohlendioxyd und 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure. Das Amid dieser Säure entsteht bei längerem Erhitzen von [3.5-Dibrom-isatosäure]-anhydrid mit Ammoniak auf 100°.



[5-Nitro-isatosäure]-anhydrid  $C_8H_5O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Isatosäureanhydrid mit Salpetersäure (D: 1,48) (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 477). — Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt bei 220–230° unter Zersetzung (Ko.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Äther (Ko.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.5-Diamino-benzoesäure (Ko.). Liefert bei längerem Erwärmen mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad  $\alpha$ -Brom-5-nitro-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 379) (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 40). Beim Kochen mit Wasser oder schneller beim Behandeln mit Salzsäure entsteht unter Kohlendioxyd-Entwicklung 5-Nitro-2-amino-benzoesäure; beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man deren Amid (Ko.). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat und Kalilauge 5-Nitro-2-amino-benzhydrazid (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 222).



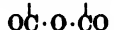
3. 2.3-Dioxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin], 2.3-Dioxo-phenmorpholin  $C_8H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



8-Oxo-2-oximino-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]  $C_8H_5O_3NS$  =  $C_6H_4$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Thio-phenmorpholon-(3) (S. 192) und Amylnitrit in Eisessig (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 22 II, No. 1, S. 13). — Schuppen (aus Eisessig). F: 267° (Gasentwicklung). Fast unlöslich in Alkohol und Wasser; leicht löslich in Alkalilauge; wird aus diesen Lösungen durch Säuren abgeschieden. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe.

### 3. Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_3N$ .

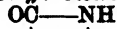
1. 2.5-Dioxo-4-phenyl-oxazolidin, [ $\alpha$ -Carboxyamino-phenylessigsäure]-anhydrid, [C-Phenyl-glycin-N-carbonsäure]-anhydrid  $C_8H_7O_3N$  =  $C_6H_5 \cdot HC-NH$



*B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Carbomethoxyamino-phenylessigsäure mit Thionylchlorid auf 60° und Erhitzen des entstandenen Säurechlorids im Vakuum auf 75° (LEUCHS, GEIGER, *B.* 41, 1722). — Prismen (aus Benzol oder Chloroform). Schmilzt bei 99° bis 100° unter Gasentwicklung und Bildung eines festen Zersetzungsprodukts. Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Alkohol die Verbindung  $(C_8H_7ON)_x$ .

Verbindung  $(C_8H_7ON)_x$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Pulver. Färbt sich in zugeschnitzener Capillare von 220° an und schmilzt gegen 360° (L., G., *B.* 41, 1724). Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, in verd. Säuren und Alkalilauge.

2. 2.4-Dioxo-5-phenyl-oxazolidin, Lactam der Aminoformyl-mandelsäure  $C_8H_7O_3N$  =  $C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CO$



2.4-Dioxo-3.5-diphenyl-oxazolidin, Lactam der Anilinoformyl-mandelsäure  $C_{12}H_{11}O_3N$  =  $C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CO$ . *B.* Beim Kochen des Carbanilsäurederivats der Mandelsäure (Bd. XII, S. 343) mit Wasser (LAMBLING, *C. r.* 127, 190; *Bl.* [3] 19, 784). — Nadeln. F: 122° (L., *C. r.* 127, 190). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung die Ausgangsverbindung zurück.

2.4-Dioxo-5-phenyl-thiazolidin  $C_8H_7O_3NS$  =  $C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot CO$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von inakt.  $\alpha$ -Rhodan-phenylessigsäure-äthylester (Bd. X,



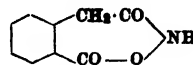
S. 213) mit konz. Salzsäure (WHEELER, *Am. Soc.* 26, 352). — Prismen (aus Alkohol). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; löslich in verd. Alkalilauge.

5.N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin  $C_{18}H_{15}ON_2S = \begin{matrix} & & OC-NH \\ & & | \\ C_6H_5 & -HC & -S & -C & -N & -C_6H_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. die bei N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin (S. 235) angegebene Literatur. — B. Beim Erwärmen von inakt.  $\alpha$ -Rhodan-phenylacessigsäure-äthylester mit Anilin auf dem Wasserbad (WHEELER, *Am. Soc.* 26, 353). Aus inakt. Phenylchloroessigsäure-äthylester und Phenylthioharnstoff (WH., JOHNSON, *Am. Soc.* 24, 690). — Tafeln (aus Alkohol). F: 185—186° (WH.). Leicht löslich in warmer Alkalilauge (WH.). — Liefert beim Kochen mit 30%iger Salzsäure 2.4-Dioxo-3.5-diphenyl-thiazolidin (s. u.) (WH., J.).

2.4-Dioxo-3.5-diphenyl-thiazolidin  $C_{18}H_{11}O_2NS = \begin{matrix} & & OC-N & -C_6H_5 \\ & & | & \\ C_6H_5 & -HC & -S & -CO \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von 5.N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin (s. o.) mit 30%iger Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* 24, 690). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°.

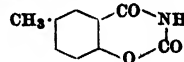
4-Oxo-2-thion-5-phenyl-thiazolidin, 5-Phenyl-rhodanin (Phenylrhodanin-säure)  $C_8H_7ONS_2 = \begin{matrix} & & OC-NH \\ & & | \\ C_6H_5 & -HC & -S & -CS \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von Phenylbrommalonsäure-diäthylester mit Kaliumrhodanid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* 24, 688). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 178—179°.

3. Verbindung  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

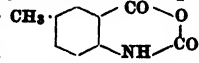


Verbindung  $C_8H_7ON_2 = C_6H_5 < \begin{matrix} CH_2 & -C & (:NH) \\ & & O \end{matrix} > NH$  (?) s. Bd. IX, S. 860.

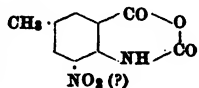
4. 2.4-Dioxo-5'-methyl-dihydro-[benzo-1'2':5.6-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, Lactam des p-Kresotinsäure-O-[carbonsäure-amids], O.N-Carboxyl-p-kresotinsäureamid  $C_9H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Chlorameisensäureester auf p-Kresotinsäure-amid in Pyridin anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (EINHORN, METTLER, *B.* 35, 3652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. Schwer löslich in Chloroform und Äther; leicht löslich in verd. Natronlauge.



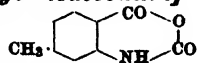
5. 2.6-Dioxo-4'-methyl-dihydro-[benzo-1'2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, [6-Carboxyamino-m-tolylsäure]-anhydrid, [5-Methyl-isatosäure]-anhydrid („p-Methylisatosäure“)  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 5-Methyl-isatin (Bd. XXI, S. 509) mit Chromsäure in Eisessig unterhalb 40° (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] 33, 58). — Blaugelbe Blätter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 245° und schmilzt unter Entwicklung von Kohlendioxyd oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Aceton. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) [3(?)-Nitro-5-methyl-isatosäure]-anhydrid (s. u.). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,2) erhält man 5-Methyl-anthranilsäure-hydrochlorid. Beim Erwärmen mit Ammoniak (D: 0,89) bzw. beim Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht das Amid bzw. das Anilid der 5-Methyl-anthranilsäure. Liefert beim gelinden Erwärmen mit Phenylhydrazin 6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid]<sup>2)</sup>. Beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 180° erhält man 5-Methyl-anthranilsäure-methylester.



[3(?)-Nitro-5-methyl-isatosäure]-anhydrid  $C_9H_5O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf [5-Methyl-isatosäure]-anhydrid (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] 33, 60). — Blaugelbe Tafeln (aus Benzol). F: 175°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton.



6. 2.6-Dioxo-5'-methyl-dihydro-[benzo-1'2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, [6-Carboxyamino-p-tolylsäure]-anhydrid, [4-Methyl-isatosäure]-anhydrid („m-Homoisatosäure“)  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Methyl-anthranilsäure und überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (NIEMENTOWSKI, ROZANSKI, *B.* 22, 1675). Beim Einleiten von Phosgen in eine sodaalkalische Lösung von 4-Methyl-anthranilsäure (BAUER, *B.* 42,



<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> In Bd. XV, S. 408 irrthümlich als 6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[ $\alpha$ -phenyl-hydrazid] beschrieben.



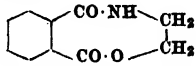
2117). Bei der Oxydation von 6-Methyl-isatin mit Chromsäure in Eisessig (B.). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 226° (Zers.) (N., R.; B.). Sublimiert zum Teil bei 125° ohne Zersetzung (N., R.). Sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leichter in Alkohol und Isocamylalkohol (N., R.). — Beim Behandeln mit Säuren und Alkalilaugen entsteht unter Kohlendioxyd-Entwicklung 4-Methyl-anthranilsäure (N., R.).

#### 4. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_3N$ .

1. **2,5-Dioxo-4-benzyl-oxazolidin, [ $\alpha$ -Carboxyamino- $\beta$ -phenyl-propion-säure]-anhydrid, [ $\beta$ -Phenyl-alanin-*N*-carbonsäure]-anhydrid**  $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup OC \cdot O \cdot CO \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . B. Beim Behandeln von Carbomethoxy-dl-phenylalanin (Bd. XIV,

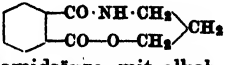
S. 502) mit Thionylchlorid bei 40° und Erwärmen des entstandenen Säurechlorids im Vakuum auf 60° (LEUCHS, GEIGER, B. 41, 1724). — Tafeln (aus Essigester). Schmilzt bei 127–128° unter Gasentwicklung und Bildung eines festen Zersetzungsprodukts. Unlöslich in Petrol-äther, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Chloroform und Benzol. — Gibt beim Kochen mit Alkohol eine Verbindung  $(C_6H_5ON)_x$  (s. u.).

Verbindung  $(C_6H_5ON)_x$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Amorph. Färbt sich von 240° an braun und schmilzt in geschlossener Capillare gegen 350° (LEUCHS, GEIGER, B. 41, 1724). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Natronlauge.

2. **O-N-Äthylphenylphthalamidsäure, Anhydro-[N-( $\beta$ -oxy-äthyl)-phthalamidsäure]**  $C_{10}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  B. Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalamidsäure mit heißem Wasser (GABRIEL, B. 38, 2398). Die freie Base erhält man beim Behandeln von N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid (Bd. XXI, S. 461) mit Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure (G., B. 21, 572; 38, 2399). — Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: 139° (G., B. 38, 2399). Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen, Ammoniak und Säuren (G., B. 38, 2399). — Liefert bei der Destillation im Vakuum oder bei längerem Kochen mit Wasser N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-phthalimid, beim Aufkochen mit Wasser Phthalsäuremono-[ $\beta$ -amino-äthylester] (G., B. 38, 2400, 2402). Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure bzw. mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) erhält man N-[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-phthalimid bzw. N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid (G., B. 38, 2400). Kochen mit verd. Salzsäure bewirkt Spaltung in  $\beta$ -Oxy-äthylamin-hydrochlorid und Phthalsäure (G., B. 38, 2400). —  $C_{10}H_9O_3N + HCl + H_2O$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 91–92° (G., B. 38, 2398 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Salzsäure (G., B. 21, 572). —  $KC_{10}H_9O_3N$ . Schuppen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (G., B. 38, 2401). — Chloroaurat. Goldgelbe Blättchen. F: 169–171° (G., B. 38, 2399). — Chloroplatinat  $2C_{10}H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Säulen. Zersetzt sich bei ca. 187° (G., B. 38, 2400).

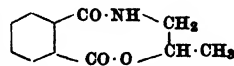
**Anhydro-[N-nitroso-N-( $\beta$ -oxy-äthyl)-phthalamidsäure]**  $C_{10}H_9O_4N_2 = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot O \cdot CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . B. Man erwärmt N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid mit Kalilauge auf dem Wasserbad und gibt zu der abgekühlten Lösung nacheinander 10%ige Salzsäure und Kaliumnitrit (GABRIEL, B. 38, 2407). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 137° (Gasentwicklung). — Wird von verd. Kalilauge unter Spaltung in Stickstoff, Acetylen und Phthalsäure gelöst.

#### 5. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_3N$ .

1. **O-N-Trimethylphenylphthalamidsäure, Anhydro-[N-( $\gamma$ -oxy-propyl)-phthalamidsäure]**  $C_{11}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  B. Beim Erwärmen von N-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-phthalamidsäure mit alkoh. Kalilauge auf 70° (GABRIEL, B. 38, 2394). Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen der nachfolgenden Verbindung mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (G.). — Nadeln (aus Methanol + Äther), Krystalle mit 3H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 136°; die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 72–73°, erstarren zum Teil bei ca. 93° und schmelzen erneut gegen 145° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Das Hydrochlorid gibt beim Destillieren im Vakuum oder bei längerem Erhitzen auf 100° N-[ $\gamma$ -Chlor-propyl]-phthalimid. Beim Erwärmen mit Wasser auf 70° entsteht Phthalsäuremono-[ $\gamma$ -amino-propylester]. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge. —  $C_{11}H_{11}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 137°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. —  $C_{11}H_{11}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 198–199°. —  $2C_{11}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Platten. Zersetzt sich bei 193°. — Pikrat. Nadeln. F: 182°.

**Anhydro - [N - nitroso - N - (γ - oxy - propyl) - phthalamidsäure]**  $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ . B. Aus N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid analog der Bildung von Anhydro-[N-nitroso-N-(β-oxy-äthyl)-phthalamidsäure] (S. 268) (GABRIEL, B. 38, 2394, 2405). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (Zers.). Löslich in heißem Benzol, Essigester und Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad das Hydrochlorid der vorhergehenden Verbindung. Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Phthalsäure, Trimethylenglykol und Stickstoff. Gibt bei längerem Kochen mit Alkohol Phthalsäure-mono-[γ-amino-propylester].

**2. Anhydro - [N - (β - oxy - propyl) - phthalamidsäure]**  $C_{11}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen der nachfolgenden Verbindung mit verd. Salzsäure im Vakuum bei 50° (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, B. 40, 4401). — Stäbchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol). F: 138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Essigester. — Beim Erwärmen mit Wasser oder Essigester entsteht Phthalsäure-mono-[β-amino-isopropylester]. —  $C_{11}H_{11}O_4N + \text{HCl}$ . Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 134—135°. Löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat  $2C_{11}H_{11}O_4N + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Goldglänzende Krystalle. F: 190° (Zers.).



**Anhydro - [N - nitroso - N - (β - oxy - propyl) - phthalamidsäure]**  $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Man löst N-[β-Brom-propyl]-phthalimid in 4n-Kalilauge, säuert mit verd. Salzsäure an und gibt allmählich Kaliumnitrit hinzu (GABRIEL, B. 38, 2409). — Säuren und Platten (aus Alkohol). F: 147—148° (G.). — Wird von verd. Natronlauge in Allylen, Stickstoff und Phthalsäure gespalten (G.). Beim Eindampfen mit verd. Salzsäure im Vakuum bei 50° entsteht das Hydrochlorid der vorhergehenden Verbindung (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, B. 40, 4402).

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ .

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_5O_3N$ .

**1. 4,5-Dioxo-3-phenyl-isoxazolin**  $C_9H_5O_3N =$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ .

**5-Oxo-4-[4-dimethylamino-phenylimino]-3-phenyl-isoxazolin**  $C_{17}H_{15}O_3N_3 =$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Beim Kochen von 3-Phenyl-isoxazolin-(5) mit p-Nitroso-dimethylanilin in Eisessig (WAHL, MEYER, C. r. 146, 639; Bl. [4] 3, 955). — Schwarzviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 164—165° (Zers.). Löslich in Eisessig mit violetter Farbe.

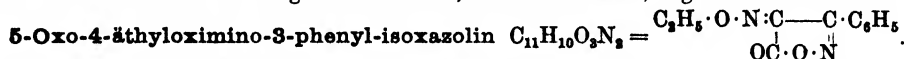
**5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-isoxazolin, 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolin-(5)**  
 $C_9H_5O_3N_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution der Salze vgl. HANTZSCH, B. 42, 979;

H., KEMMERICH, B. 42, 1007. — B. In geringer Menge aus Benzoylglyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 813) und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Zinkoxyd (WAHL, Bl. [4] 1, 465; C. r. 144, 213). Aus α-Oximino-benzoylessigsäure-nitril (Bd. X, S. 814) und salzsaurem Hydroxylamin (LUBLIN, J. pr. [2] 74, 528). Beim Behandeln einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolin-(5) in Alkalilauge mit überschüssigem Natriumnitrit und Eintragen der Lösung in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (CLAISEN, ZEDL, B. 24, 142). — Krystallisiert aus Äther + Petroläther in gelblichen Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O, die bei raschem Erhitzen bei 137—138° unter Zersetzung schmelzen und beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei werden (GUINCHARD, B. 32, 1737). Die wasserfreien Krystalle zersetzen sich bei 150° (G.); F: 143° (Zers.) (C., Z.), 176° (Zers.) (W., Bl. [4] 1, 466); der Schmelzpunkt variiert nach der Art des Erhitzens (W., Priv.-Mitt.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und siedendem Wasser; leicht löslich in Alkalilösungen und Alkalicarbonat-Lösungen mit hellroter Farbe (C., Z.). Die Lösung in Alkalilösungen entfärbt sich schon beim Aufbewahren, die Lösung in Alkalicarbonat-Lösung erst bei längerem Kochen (NUSSBERGER, B. 25, 2161). Die alkal. Lösung gibt mit Ferrosulfat einen grünlichblauen Niederschlag (WHITLEY, Soc. 83, 26, 44). —  $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ . Granatrote Nadeln (HANTZSCH, KEMMERICH, B. 42, 1010; GUINCHARD, B. 32, 1737). Löst sich in Wasser mit roter, in Pyridin mit blauer Farbe (H., K.). —  $\text{LiC}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ . Undeutlich krystallinisch. Zinnoberrot (H., K.). — Natriumsalz. Zinnoberrot (H., K.). —  $\text{KC}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ . Violette Nadeln (H., K.; G.), die sich beim Aufbewahren allmählich blau färben (H., K.). Leicht löslich in

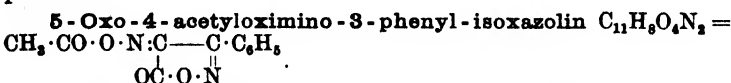
Pyridin mit blavioletter, in Wasser mit hellcarminroter Farbe (H., K.). Ist in wäſr. Lösung sehr zersetzlich (H., K.). Beim vorsichtigen Eindunsten der wäſr. Lösung entsteht das nachstehende Salz (H., K.). —  $KC_6H_4O_2N_2 + H_2O$ . Rote Nadeln (aus Wasser). Wird beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder bei 50° unter Violettfärbung wasserfrei (H., K.). —  $RbC_6H_4O_2N_2$ . Existiert in 2 Formen: Blaviolette Krystalle (aus sehr konzentrierter alkoholischer Lösung) oder rotviolette Krystalle (aus einer alkoh. Lösung von geringerer Konzentration). Beide Formen werden beim Aufbewahren im Exsiccator rein blau (H., K.). —  $CsC_6H_4O_2N_2$ . Blaviolett. Zerfließlich (H., K.). —  $AgC_6H_4O_2N_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Gelb. Krystallisiert aus Acetonitril in orangefarbenen Krystallen, die beim Behandeln mit Aceton wieder gelb werden (H., K.). —  $AgC_6H_4O_2N_2$ . Existiert in mehreren, ineinander umwandelbaren polychromen Formen (rosa, zinnoberrot, carminrot und blau) (H., K.). Alle Formen lösen sich sehr schwer in Wasser mit blaſroter, sehr leicht in Pyridin mit blauer Farbe (H., K.). Das rosa Silbersalz explodiert bei höherer Temperatur (H., K.; G.). —  $AgC_6H_4O_2N_2 + 2NH_3$ . Dunkelblaue bis blaviolette Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther) (H., K.). —  $AgC_6H_4O_2N_2 + KC_6H_5O_2N_2$ . Blau (H., K.). —  $AgC_6H_4O_2N_2 + AgNO_3$ . B. Bei der Einw. von überschüssigem Silbernitrat auf 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolon-(5) in wenig absol. Alkohol (H., K.). Olivgrünes Pulver. —  $Ca(C_6H_4O_2N_2)_2$ . Orangerot. An feuchter Luft zerfließlich (H., K.). —  $Ba(C_6H_4O_2N_2)_2$ . Hellrosa. Sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in Pyridin mit carminroter Farbe (H., K.). —  $TiC_6H_4O_2N_2$ . Rot (H., K.). — Tetramethylammoniumsalz. Tiefblau. Löst sich in Wasser mit carminroter, in Alkohol mit violetter und in Pyridin mit blauer Farbe (H., K.). — Piperidinsalz  $C_6H_7N + C_6H_5O_2N_2$ . Scharlachrote Krystalle (H., K.). — Pyridinsalz  $C_6H_5N + C_6H_5O_2N_2$ . Ziegelrote Krystalle (aus Pyridin + Äther). Die Lösung in Pyridin ist braun, die wäſr. Lösung carminrot (H., K.). — Silberdipyridinsalz  $2C_6H_5N + AgC_6H_4O_2N_2$ . Violette Krystalle. Verliert über Schwefelsäure allmählich etwas Pyridin (H., K.).



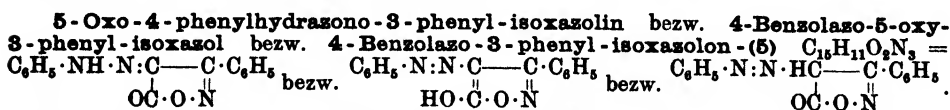
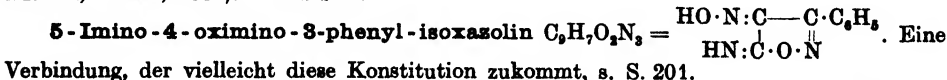
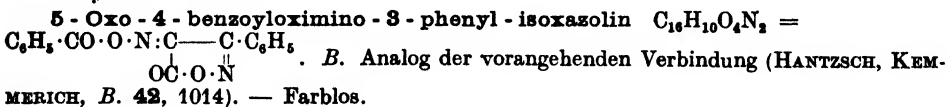
B. Aus dem neutralen Silbersalz des 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolons-(5) (S. 269) und Methyljodid (GUINCHARD, B. 32, 1738). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 95–96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit grünlicher Farbe, schwer in Wasser, Ligroin und Petroläther.



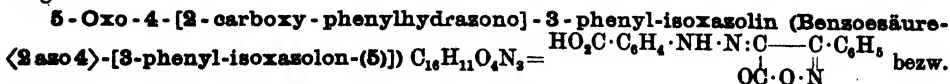
B. Aus den neutralen Silbersalzen des 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolons-(5) (S. 269) und Äthyljodid (HANTZSCH, KEMMERICH, B. 42, 1013). Aus 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolon-(5) und Äthylnitrat unter Kühlung (H., K., B. 42, 1014). — Gelblich. Schmilzt bei 113° und verpufft dann.



B. Aus dem Natriumsalz oder den neutralen Silbersalzen des 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolons-(5) (S. 269) und Acetylchlorid in Äther (HANTZSCH, KEMMERICH, B. 42, 1014). — Gelbliche Krystalle. F: 155°.

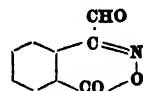


B. Beim Versetzen einer auf 0° gekühlten alkalischen Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (CLAISEN, ZEDL, B. 24, 142). — Orange gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Alkalilösungen.



desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-carboxy-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. XV, S. 626) mit salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig (BÜLOW, HALLER, *B.* 35, 928). — Gelbe Nadeln. *F*: 245—250°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißer Natronlauge.

2. **6-Oxo-3-formyl-4,5-benzo-1,2-oxazin, 6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazin-aldehyd-(3)**  $C_9H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazin-aldoxim-(3)**  $C_9H_5O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{CH:N}\cdot\text{OH}): \text{N} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{O} \end{matrix}$  *B.*

Aus  $\omega$ , $\omega$ -Dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) und Hydroxylamin in Methanol (GABRIEL, *B.* 40, 79). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 163°. Löslich in Alkohol.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_3N$ .

1. **4,5-Dioxo-3-p-tolyl-isoxazolin**  $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$ .

**5-Oxo-4-oximino-3-p-tolyl-isoxazolin, 4-Isonitroso-3-p-tolyl-isoxazolin-(5)**  $C_{10}H_7O_3N_2 = \begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$  *B.* Bei längerem Aufbewahren von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitril mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (LUBLIN, *J. pr.* [2] 74, 524). Beim Behandeln einer Lösung von 3-p-Tolyl-isoxazolin-(5) in verd. Natronlauge mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (POSNER, OFFERMANN, *B.* 39, 3707). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). *F*: 135,5° (Zers.) (L.), 151° (P., O.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser (L.; P., O.). Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit roter Farbe (P., O.; vgl. L.).

2. **2,4-Dioxo-5-benzal-oxazolidin**  $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ .

*A.* **2,4-Dioxo-5-benzal-thiazolidin und Derivate.**

**2,4-Dioxo-5-benzal-thiazolidin**  $C_{10}H_7O_3NS = \begin{matrix} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{matrix}$  *B.* Beim Ver-

setzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der  $\alpha$ -Carbamylmercapto-zimtsäure (Bd. X, S. 305) mit Salzsäure (ANDREASCH, *M.* 10, 75). Beim Kochen von  $\alpha$ -Guanylmecapto-zimtsäure (Bd. X, S. 305) mit konz. Salzsäure (A., *M.* 10, 76). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 242°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2,4-Dioxo-5-(4?)-sulfo-benzal-thiazolidin (Syst. No. 4333).

**N<sup>2</sup>-Phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{18}H_{15}ON_2S = \begin{matrix} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ANDREASCH, *C.* 1899 II, 805) oder in siedender Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 367). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Amylacetat). *F*: ca. 251—252° (WH., J.), ca. 201° (A.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und heißen Alkalilauge (A.; WH., J.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{S} + \text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Gelbes Krystallpulver (WH., J.). — Verbindung mit Natriumäthylat  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{S} + \text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Hellgelbes Krystallpulver. *F*: ca. 263° (WH., J.).

**N<sup>2</sup>- $\beta$ -Naphthyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{20}H_{17}ON_2S = \begin{matrix} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des N<sup>2</sup>- $\beta$ -Naphthyl-pseudothiohydantoin mit Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (JOHNSON, *Am. Soc.* 25, 488). — Gelbe Platten (aus Alkohol). *F*: 272° (Zers.).

**N<sup>2</sup>(oder 3)-Methyl-3(oder N<sup>2</sup>)-äthyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{12}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  oder  $\begin{matrix} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  *B.* Aus N<sup>2</sup>(oder 3)-Methyl-3(oder N<sup>2</sup>)-äthyl-pseudothiohydantoin und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ANDREASCH, *C.* 1899 II, 804). — Grünliche Nadeln. *F*: 89°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**N<sup>2</sup>(oder 3)-Methyl-3(oder N<sup>2</sup>)-allyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{14}H_{14}ON_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \quad \text{oder} \quad \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{oder} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$$
*B. Analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, C. 1899 II, 804). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Löslich in heißem Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.*

**3-Phenyl-2.4-dioxo-5-benzal-thiazolidin**  $C_{16}H_{11}O_2NS =$   $\text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CO}$   
*B. Aus 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (RUHEMANN, Soc. 95, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.*

**N<sup>2</sup>(oder 3)-Äthyl-3(oder N<sup>2</sup>)-phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{15}H_{16}ON_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{oder} \quad \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{oder} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
*B. Aus N<sup>2</sup>(oder 3)-Äthyl-3(oder N<sup>2</sup>)-phenyl-pseudothiohydantoin und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ANDREASCH, B. 31, 137; C. 1899 II, 805). — Nadeln. F: 97° (A., C. 1899 II, 805). Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser (A., C. 1899 II, 805).*

**N<sup>2</sup>(oder 3)-Allyl-3(oder N<sup>2</sup>)-phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{15}H_{14}ON_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{oder} \quad \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \quad \text{oder} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$$
*B. Aus (nicht näher beschriebenen) N<sup>2</sup>(oder 3)-Allyl-3(oder N<sup>2</sup>)-phenyl-pseudothiohydantoin und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ANDREASCH, C. 1899 II, 805). — Gelbliche Prismen. F: 106°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.*

**3.N<sup>2</sup>-Di-o-tolyl-5-benzal-pseudothiohydantoin**  $C_{24}H_{20}ON_2S =$   

$$\text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$$
*B. Beim Erwärmen von 3.N<sup>2</sup>-Di-o-tolyl-pseudothiohydantoin mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 25, 369). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalilauge. — Verbindung mit Natriumäthylat  $C_{24}H_{20}ON_2S + \text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Ist bis 275° noch nicht geschmolzen.*

**N<sup>2</sup>-Phenyl-5-[3-nitro-benzal]-pseudothiohydantoin**  $C_{15}H_{11}O_3N_2S =$   

$$\text{OC} - \text{NH}$$
*bezw. desmotrope Formen. B. Analog der vorangehenden Verbindung aus N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin und 3-Nitro-benzaldehyd (WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 25, 369). — Dunkelziegelrotes Krystallpulver. Ist bis 290° noch nicht geschmolzen.*

**N<sup>2</sup>-[4-Dimethylamino-phenyl]-5-[4-nitro-benzal]-pseudothiohydantoin**  

$$\text{OC} - \text{NH}$$
 $C_{15}H_{16}O_3N_4S =$   $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 
*bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von N<sup>2</sup>-[4-Dimethylamino-phenyl]-pseudothiohydantoin mit 4-Nitro-benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 25, 371). — Tiefrotes Pulver. F: 250—252°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.*

*B. 4-Oxo-2-thion-5-benzal-thiazolidin (5-Benzal-rhodanin) und Derivate.*

**4-Oxo-2-thion-5-benzal-thiazolidin, 5-Benzal-rhodanin**  $C_{10}H_7ONS_2 =$   

$$\text{OC} - \text{NH}$$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{S}$ 
*B. Beim Erwärmen von Rhodanin mit Benzaldehyd in Alkohol + konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (NENCKI, B. 17, 2278; BARGEL-LINT, G. 36 II, 133; R. A. L. [5] 15 I, 39). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° (unkorr.) (N.; BA.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin (BA.). — Spaltet beim Erwärmen mit Alkalilauge Benzaldehyd ab (N.). Liefert beim Erwärmen mit 20%igem Barytwasser α-Mercapto-zimtsäure und Rhodanwasserstoff (GINSBURG, BONDZYŃSKI, B. 19, 123; Bo., M. 8, 350). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° erhält man 2.4-Dioxo-5-(4?)-sulfo-benzal-thiazolidin (Syst. No. 4333) (G., Bo.; vgl. ANDREASCH, M. 10, 77). —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_7ONS_2$ . Gelbgrüner Niederschlag (N.).*

**3-Methyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{11}H_9ONS_2 =$   $\text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{S}$ 
*B. Aus N-Methyl-rhodanin und Benzaldehyd beim Erhitzen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPPER, M. 25, 169). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Schwer löslich in Äther, kaltem Aceton, Eisessig und Alkohol.*

**3-Äthyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{11}H_{11}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 174). — Grünlichgelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Aceton und Äther, löslich in warmem Alkohol und Eisessig.

**3-Isohexyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{16}H_{19}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Analog dem 3-Methyl-5-benzal-rhodanin (KALUZA, *M.* 30, 711). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther, sehr schwer in Eisessig.

**3-Allyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{13}H_{11}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Aus N-Allyl-rhodanin und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 24, 506). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Aceton, Äther, heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in  $\alpha$ -Mercapto-zimtsäure, Allylamin, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd.

**3-Phenyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{16}H_{11}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Aus N-Phenyl-rhodanin und Benzaldehyd in siedendem Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 24, 505). — Hellgelbe Nadeln. F: 186°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol.

**3-o-Tolyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-rhodanin mit Benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Aceton.

**3-m-Tolyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, *M.* 26, 402). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

**3-p-Tolyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Analog dem 3-o-Tolyl-5-benzal-rhodanin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1195). — Gelbe Nadeln. F: 187,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Aceton.

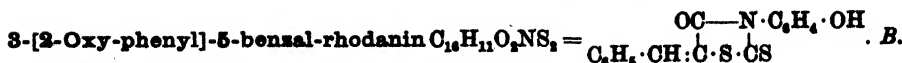
**3-Benzyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Aus N-Benzyl-rhodanin und Benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* 26, 407). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

**3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-5-benzal-rhodanin**  $C_{18}H_{15}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-rhodanin mit Benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1197). — Gelbe Nadeln. F: 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmen organischen Lösungsmitteln.

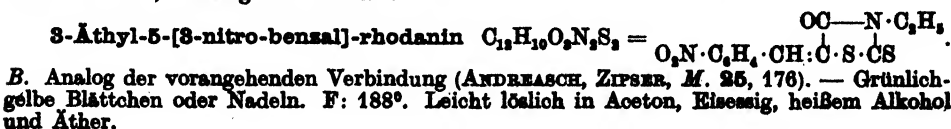
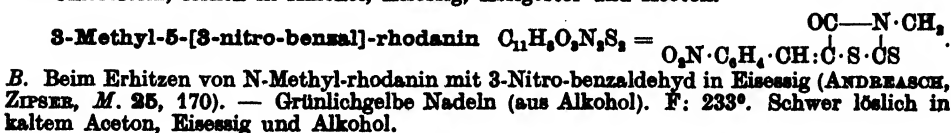
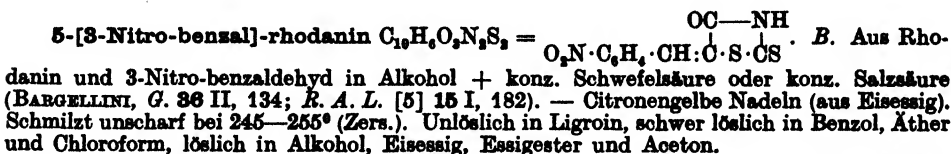
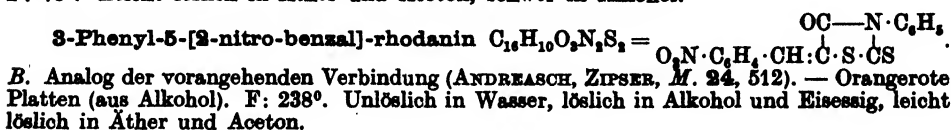
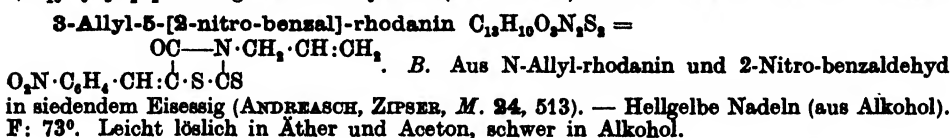
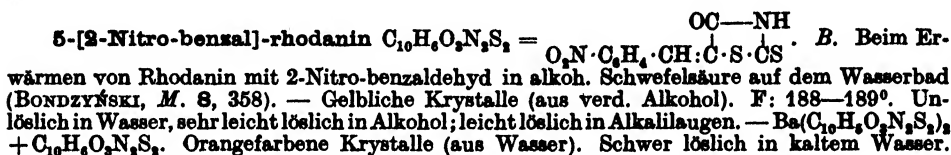
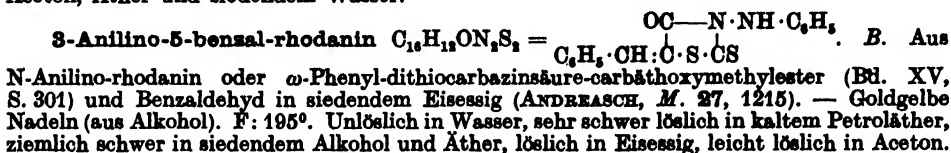
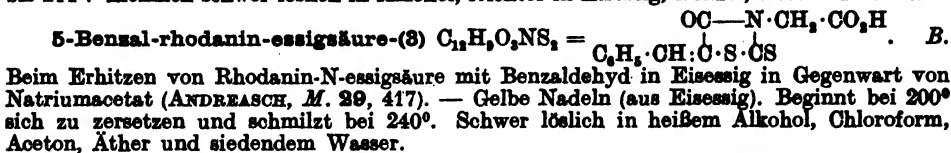
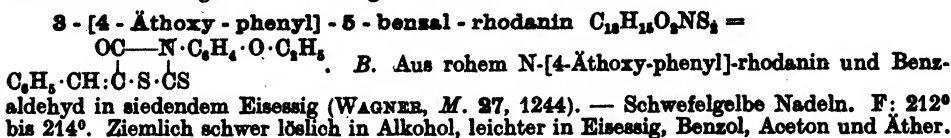
**3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-benzal-rhodanin**  $C_{19}H_{17}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KALUZA, *M.* 30, 704). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in Chloroform, Benzol, Eisessig und Petroläther.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{20}H_{15}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von rohem N- $\alpha$ -Naphthyl-rhodanin mit Benzaldehyd in Eisessig (WAGNER, *M.* 27, 1237). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

**3- $\beta$ -Naphthyl-5-benzal-rhodanin**  $C_{20}H_{15}ONS_2 = \begin{array}{c} OC-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S \end{array}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WAGNER, *M.* 27, 1240). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.



Beim Kochen von N-[2-Oxy-phenyl]-rhodanin mit Benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1200). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 211°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln in der Wärme.



**3-Isobexyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{16}H_{19}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Analog dem 3-Methyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin (KALUZA, *M.* 30, 712). — Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Eisessig.

**3-Allyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{15}H_{17}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Aus N-Allyl-rhodanin und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 161). — Gelbe Platten. F: 145°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Äther und Eisessig, schwer in Alkohol.

**3-Phenyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{16}H_{15}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot C_6H_5 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Aus N-Phenyl-rhodanin und 3-Nitro-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 160). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 240° (unkorr.). Schwer löslich in Eisessig, löslich in heißem Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Aceton.

**3-o-Tolyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{17}H_{17}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STUCHETZ, *M.* 26, 1209). — Gelbes Krystallpulver. F: 193°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Aceton.

**3-m-Tolyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{17}H_{17}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Analog dem 3-Phenyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin (ANDREASCH, *M.* 26, 403). — Gelbe Nadeln. F: ca. 234°. Löslich in heißem Eisessig und Chloroform.

**3-Benzyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{17}H_{15}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Analog dem 3-Phenyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin (ANDREASCH, *M.* 26, 407). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol. Wird am Licht farblos.

**3-[2,4-Dimethyl-phenyl]-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{18}H_{19}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Analog dem 3-Phenyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1198). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln in der Wärme.

**3-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{19}H_{21}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Analog dem 3-Phenyl-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin (KALUZA, *M.* 30, 706). — Schwefelgelbes Krystallpulver (aus Aceton). F: 224°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Eisessig.

**5-[3-Nitro-benzal]-rhodanin-essigsäure-(3)**  $C_{15}H_{13}O_4N_2S_2 =$   

$$OC-N \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Beim Erhitzen von Rhodanin-N-essigsäure mit 3-Nitro-benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (ANDREASCH, *M.* 26, 418). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei 270—280°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Aceton und siedendem Alkohol.

**3-Amino-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{15}H_{13}O_2N_4S_2 =$   

$$OC-N \cdot NH_2 \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Aus N-Amino-rhodanin und 3-Nitro-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* 26, 412). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 170° und schmilzt bei 175—176° unter Braunfärbung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton, fast unlöslich in Äther.

**5-[4-Nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{15}H_{13}O_2N_2S_2 =$   

$$OC-NH \cdot O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : \dot{C} : S \cdot \dot{C}S$$
*B.* Beim Erwärmen von Rhodanin mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BONDZYŃSKI, *M.* 3, 357). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 250—252° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.



**3-Methyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{11}H_9O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$

*B.* Aus N-Methyl-rhodanin und 4-Nitro-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 171). — Orangegelbe Schuppen. F: 205°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther.

**3-Isohexyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{16}H_{19}O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
 *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KALUZA, *M.* 30, 713). — Bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver. F: 130—131°. Unlöslich in Eisessig, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

**3-Allyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{13}H_{13}O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
 *B.* Analog dem 3-Methyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 162). — Goldgelbe Schuppen. F: 153°. Löslich in heißem Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

**3-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{16}H_{11}O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
 *B.* Analog dem 3-Methyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 162). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). — Zersetzt sich bei 240° unter Schwärzung, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Aceton, schwer in heißem Alkohol.

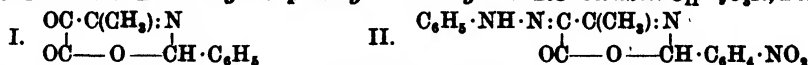
**3-o-Tolyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{17}H_{13}O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
 *B.* Analog dem 3-Methyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin (STUCHETZ, *M.* 26, 1210). — Gelbe Blättchen. Beginnt bei 240° sich zu schwärzen und schmilzt bei 260°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

**3-p-Tolyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{17}H_{13}O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
 *B.* Analog dem 3-Methyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin (STUCHETZ, *M.* 26, 1213). — Orangegelbe Schuppen. F: 201°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

**3-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin**  $C_{19}H_{16}O_3N_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
 *B.* Analog dem 3-Methyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin (KALUZA, *M.* 30, 707). — Gelbes Krystallpulver. Sintert oberhalb 200° unter Braunfärbung und schmilzt bei 230°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Eisessig.

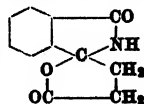
### 3. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_3N$ .

1. **5,6-Dioxo-4-methyl-2-phenyl-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1,3-oxazin**  $C_{11}H_9O_3N$ , Formel I.



**6-Oxo-5-phenylhydrazono-4-methyl-2-[4-nitro-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1,3-oxazin**  $C_{17}H_{13}O_4N_4$ , Formel II. *B.* Bei längerem Aufbewahren von α-Benzolazo-β-amino-crotonsäure-äthylester (Bd. XV, S. 361) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (PRAGER, *B.* 34, 3603). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 176—177°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Benzolazoacetessigsäure und 4-Nitro-benzaldehyd.

2. **Lacton der β-[1-Oxy-3-oxo-isindolinyl-(1)]-propionsäure, Lacton der 3-Oxy-phthalimidin-β-propionsäure/-(3)**  $C_{11}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel, s. Phthalimidylpropiolacton, Bd. X, S. 867.



4. **3-Methyl-4-phenacyl-isoxazolon-(5)**  $C_{12}H_{11}O_3N =$  
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HC}-\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$

**3-Methyl-4-[β-oximino-β-phenyl-äthyl]-isoxazolon-(5)**  $C_{13}H_{13}O_3N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HC}-\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BORSCHKE, FELS, *B.* 39, 1812. — *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von γ-Phenyl-

$\alpha$ -acetyl- $\Delta^{\beta\gamma}$ -crotonlacton (Bd. XVII, S. 513) mit überschüssigem Hydroxylamin in schwach sodaalkalischer Lösung (PAAL, B. 17, 2761). — Blätter (aus Alkohol). F: 172° (Zers.) (P.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (P.). Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilauge (P.).

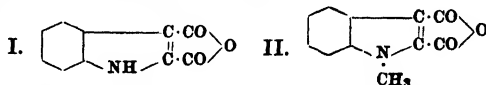
5. 2,4-Dioxo-5-cuminal-oxazolidin  $C_{13}H_{13}O_3N =$   $\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot \end{array}$   
 4-Oxo-2-thion-5-cuminal-thiazolidin, 5-Cuminal-rhodanin  $C_{13}H_{13}ONS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot \end{array}$  B. Beim Erwärmen von Rhodanin mit Cuminaldehyd in Alkohol + konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (BARGELLINI, G. 36 II, 135; R. A. L. [5] 15 I, 183). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—157°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aceton.

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ .

1. [Indol-dicarbonsäure-(2,3)]-anhydrid  $C_{10}H_7O_3N$ , Formel I.

[1-Methyl-indol-dicarbonsäure-(2,3)]-anhydrid  $C_{11}H_7O_3N$ , Formel II.

B. Aus N-Methyl-indol- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (REIF, B. 42, 3042). — Prismen (aus Essigester). F: 212° (korr.). Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Leicht löslich in warmem Benzol, Aceton, Chloroform und Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Wird durch Wasser allmählich in die Säure zurückverwandelt. Gibt beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die heiße Benzol-Lösung das Ammoniumsalz des N-Methyl-indol- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure-monoamids.



2. 2,4-Dioxo-5-cinnamal-oxazolidin  $C_{13}H_9O_3N =$   $\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot \end{array}$

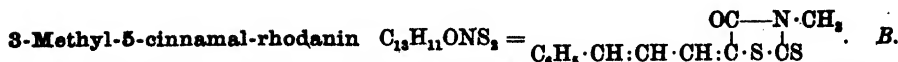
2,4-Dioxo-5-cinnamal-thiazolidin  $C_{13}H_9O_3NS =$   $\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot \end{array}$  B.

Aus 2,4-Dioxo-thiazolidin und Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZIPSER, M. 23, 971). Aus 5-Cinnamal-pseudothiohydantoin beim Kochen mit konz. Salzsäure (Z.). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214—216°. Leicht löslich in kaltem Aceton, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol. — Bei der Spaltung mit Barytwasser entsteht  $\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -styryl-acrylsäure (Bd. X, S. 731).

4-Oxo-2-imino-5-cinnamal-thiazolidin, 5-Cinnamal-pseudothiohydantoin  $C_{13}H_{10}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{NH} \end{array}$  bzw. desmotope Formen. B. Aus Pseudothiohydantoin (S. 233) und Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZIPSER, M. 23, 971). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 235°. Leicht löslich in heißem Aceton, schwer in Wasser, Äther und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Barytwasser  $\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -styryl-acrylsäure (Bd. X, S. 731).

3-Phenyl-2,4-dioxo-5-cinnamal-thiazolidin  $C_{18}H_{13}O_3NS =$   $\begin{array}{c} \text{OC—N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CO} \end{array}$  B. Aus 3-Phenyl-2,4-dioxo-thiazolidin und Zimtaldehyd in Alkohol unter Zusatz von wenig Piperidin (RUHEMANN, Soc. 95, 120). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

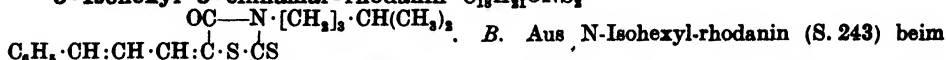
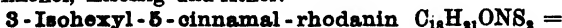
4-Oxo-2-thion-5-cinnamal-thiazolidin, 5-Cinnamal-rhodanin  $C_{13}H_9ONS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot \end{array}$  B. Aus Rhodanin und Zimtaldehyd bei gelindem Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZIPSER, M. 23, 967) sowie beim Erhitzen in alkoh. Schwefelsäure oder Salzsäure auf dem Wasserbad (BARGELLINI, R. A. L. [5] 15 I, 42; G. 36 II, 140). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208—211° (Zers.) (Z.), 220—221° (Zers.) (B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, löslich in Äther, Essigester und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin (Z.; B.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform eine nicht näher beschriebene gelbliche Verbindung [F: 160° (Zers.)] (B.). Bei der Spaltung mit Barytwasser entsteht  $\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -styryl-acrylsäure (Bd. X, S. 731) (Z.). — Die wäßr. Lösung färbt Seide und Wolle in der Wärme gelb (Z.).



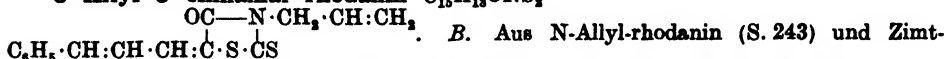
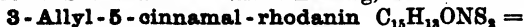
Aus N-Methyl-rhodanin (S. 243) und Zimtaldehyd beim Kochen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 160, 172). — Dunkelorange gelbe Nadeln. F: 226°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Aceton und heißem Eisessig.



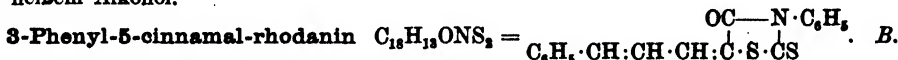
Aus N-Äthyl-rhodanin (S. 243) und Zimtaldehyd beim Kochen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 177). — Gelbe Schuppen. F: 187°. Leicht löslich in Aceton, in der Siedehitze in Alkohol, Eisessig und Äther.



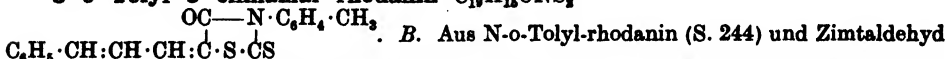
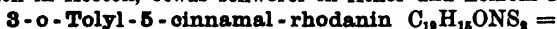
Erwärmen mit Zimtaldehyd in Eisessig (KALUZA, M. 30, 716). — Gelbe Tafeln. F: 129° bis 131°. Sehr schwer löslich in Eisessig, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.



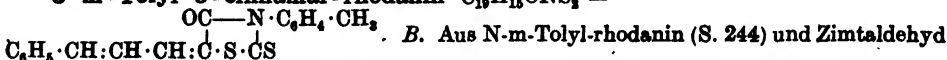
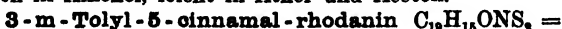
aldehyd in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 514). — Goldgelbe Schuppen. F: 166° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Äther und heißem Alkohol.



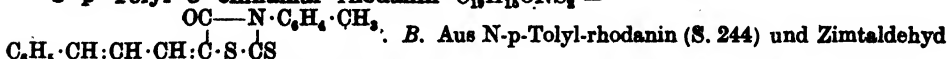
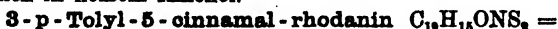
Aus N-Phenyl-rhodanin (S. 243) und Zimtaldehyd in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 513). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Äther und heißem Alkohol.



beim Erhitzen in Eisessig (STUCHETZ, M. 26, 1212). — Orangerote Nadeln. F: 175°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Aceton.



beim Erhitzen in Eisessig (ANDREASCH, M. 29, 405). — Gelbbraune Krystalle. F: 145—146°. Löslich in heißem Alkohol.

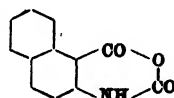


beim Erhitzen in Eisessig (STUCHETZ, M. 26, 1215). — Dunkelorange gelbe Nadeln. F: 185°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in Aceton.

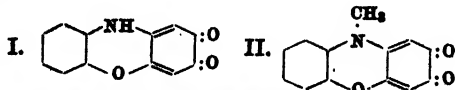
## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ .

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_7O_3N$ .

1. **2,6-Dioxo-dihydro-(naphtho-2':1':4,5-(1,3-oxazin))<sup>1</sup>, [2-Carboxyamino-naphthoesäure-(1)]-anhydrid, [5,6-Benzo-isatosäure]-anhydrid** („β-Naphthisatosaure-anhydrid“)  $C_{12}H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus β-Naphthisatin (Bd. XXI, S. 525) durch Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig (WICHELHAUS, B. 36, 1737). — Rötliche Krystalle (aus Aceton). F: 264° (Zers.).



2. **2,3-Dioxo-dihydrophenoxazin, Phenoxazinichinon-(2,3)**  $C_{12}H_7O_3N$ , Formel I, S. 127.

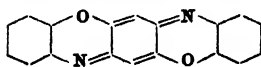


**10-Methyl-phenoxazinichinon-(2,3)**

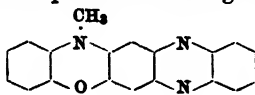
$C_{13}H_9O_3N$ , Formel II. B. Aus dem schwefelsauren Salz des 2-Methylamino-phenols durch

<sup>1</sup>) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

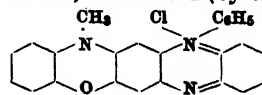
Oxydation mit Kaliumferricyanid (DIEFOLDER, *B.* 32, 3521). — Dunkelrote, grünglänzende Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 212—213° (Zers.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform und Eisessig. — Wird beim Erwärmen mit starker Natronlauge in 2-Methylamino-phenol und 4,5-Dioxy-benzochinon-(1.2) gespalten. Liefert beim Erwärmen mit 2-Amino-phenol in Eisessig Triphenediooxazin, Formel III (Syst.



III.



IV.

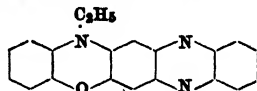
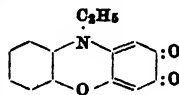


V.

No. 4633). Mit o-Phenylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbad entsteht N-Methyl-triphenazinoxazin, Formel IV (Syst. No. 4671), mit 2-Amino-diphenylamin in wenig Alkohol beim Erwärmen mit Eisessig und Zufügen von etwas Salzsäure zur abgekühlten Lösung N-Methyl-triphenazinoxazin-chlorphenylat, Formel V (Syst. No. 4671). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die auf Wasserzusatz in Gelbrod umschlägt. Gibt mit Zinnchlorür in wäBr. Lösung eine grünlichblaue Färbung.

**Monoxim**  $C_{12}H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_{12}H_9O_2(:N \cdot OH)$ . *B.* Aus 10-Methyl-phenoxazin-chinon-(2.3) beim Erwärmen mit salzsauerm Hydroxylamin in Methanol auf 65° (DIEFOLDER, *B.* 32, 3524). — Rotbraune Prismen oder Blättchen (aus Methanol). Färbt sich bei 185° dunkel. *F.*: 200—201° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin. Leicht löslich in Eisessig mit gelbroter Farbe. Leicht löslich in verd. Natronlauge, wird aus dieser Lösung durch Essigsäure in rotgelben Flocken ausgefällt. — Wird beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

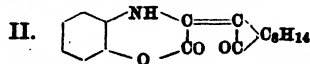
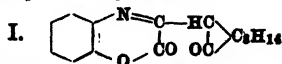
**10-Äthyl-phenoxazinchinon-(2.3)**  $C_{16}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Äthylamino-phenol beim Erwärmen mit Natriumdichromat und Schwefelsäure (DIEFOLDER, *B.* 31, 495). — Dunkelrote, metallisch grünglänzende Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 226°. Ist beim Erhitzen zum größten Teil unzerstört flüchtig. Mäßig löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol mit orangeroter Farbe. Zeigt schwach basische Eigenschaften. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid 10-Äthyl-2,3-diacetoxy-phenoxazin (S. 127). Wird durch Alkalilaugen rasch zersetzt. Beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig entsteht N-Äthyl-triphenazinoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4671). Gibt mit Phenylhydrazin eine nicht näher beschriebene Verbindung (grünglänzende Krystalle, *F.*: 210—211°). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelbrod übergeht. Leicht löslich in Natriumdisulfit-Lösung; beim Erwärmen mit Mineralsäuren färbt sich die Lösung erst orange, dann grün, schließlich blau und scheidet beim Erkalten blaue Krystalle ab. Gibt mit Zinnchlorür in Wasser eine grünlichblaue Färbung. Beim Erhitzen mit überschüssiger Zinnchlorür-Lösung entsteht eine farblose Lösung, die sich beim Verdünnen grünlichblau färbt und allmählich blaue Krystalle ausscheidet.



**Dioxim**  $C_{14}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NC_{12}H_9O_2(:N \cdot OH)_2$ . *B.* Aus 10-Äthyl-phenoxazin-chinon-(2.3) beim Behandeln mit Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung (DIEFOLDER, *B.* 31, 498). — Hellgelbe Tafeln oder Blätter mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 140°. Schwer löslich in Essigester und Äther, etwas leichter in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin, löslich in heißem Wasser unter Zersetzung. — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten.

**Monosemicarbazon**  $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NC_{12}H_9O_2(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$ . *B.* Aus 10-Äthyl-phenoxazinchinon-(2.3) beim Behandeln mit salzsauerm Semicarbazid und Natriumacetat in Eisessig (DIEFOLDER, *B.* 31, 499). — Rote Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 243° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Rot übergeht.

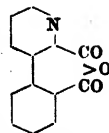
**2.2-Oxo-3-[campheryl-(3)]-[benzo-1.4-oxazin]**  $C_{18}H_{19}O_3N$ , Formel I, oder **2.2-Oxo-3-[campherylliden-(3)]-dihydro-[benzo-1.4-oxazin]**, „Lacton der o-Oxyphenyl-camphorformenamincarbonsäure“  $C_{18}H_{19}O_3N$ , Formel II. *B.* Aus



Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) und 2-Amino-phenol-hydrochlorid beim Erwärmen in Alkohol (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* 39, 290). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). *F.*: 159,5°. Sublimiert bei 290°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Soda-Lösung, leicht in Barytwasser.

9. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-19}O_3N$ .

1. [3-(2-Carboxy-phenyl)-pyridin-carbonsäure-(2)]-anhydrid, [3-(2-Carboxy-phenyl)-picolinsäure]-anhydrid  $C_{13}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus wasserfreier 3-[2-Carboxy-phenyl]-picolinsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 120° unter Schütteln (MARCKWALD, DETTMER, B. 35, 297). — Krystalle (aus Benzol). F: 183°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Benzol, Aceton und Äther. — Liefert beim Auflösen in konzentriertem wäßrigem Ammoniak 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2)-amid.



2. 2,4-Dioxo-5,5-diphenyl-oxazolidin  $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ (C_6H_5)_2C \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ .

3-Oxo-4-phenylimino-3,5,5-triphenyl-oxazolidin  $C_{27}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N : C - N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ (C_6H_5)_2C \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ . Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung  $C_{27}H_{20}O_2N_2$  (Bd. XII, S. 445) zu (BISTRZYCKI, Priv.-Mitt.).

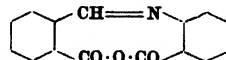
2,4-Dioxo-5,5-diphenyl-thiazolidin  $C_{15}H_{11}O_2NS = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ (C_6H_5)_2C \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus 5,5-N<sup>2</sup>.

Triphenyl-pseudothiohydantoin (s. u.) beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, Am. Soc. 24, 689). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144–145°.

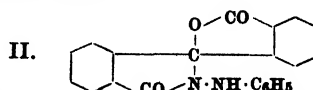
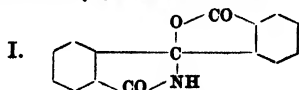
4-Oxo-2-phenylimino-5,5-diphenyl-thiazolidin, 5,5-N<sup>2</sup>-Triphenyl-pseudothiohydantoin  $C_{21}H_{16}ON_2S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ (C_6H_5)_2C \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Aus Diphenylchloroessigsäure-äthylester beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid in Alkohol und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNSON, Am. Soc. 24, 689). — Prismen (aus Alkohol). F: 250°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 2,4-Dioxo-5,5-diphenyl-thiazolidin (s. o.).

10. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-21}O_3N$ .1. Dioxo-Verbindungen  $C_{15}H_9O_3N$ .

1. [N-(2-Carboxy-benzal)-anthranilsäure]-anhydrid  $C_{15}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anthranilsäure beim Erhitzen mit Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) oder mit Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) über 200° (SPALLINO, G. 37 II, 152, 154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther. Unlöslich in kalten Alkalilösungen und kalten Alkalicarbonat-Lösungen, löst sich bei längerem Kochen in Alkalicarbonat-Lösungen. Löslich in Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° das Imid der [2-Carboxy-benzal]-anthranilsäure (Bd. XXIV, S. 414).



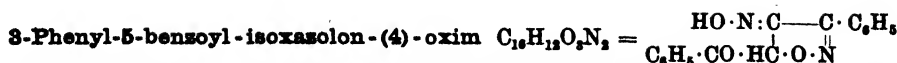
2. 3,3'-Dioxo-[phthalan-isoindolin-spiran-(1,1')], Phthalid-phthalimidin-spiran  $C_{15}H_9O_3N$ , Formel I; vgl. Bd. X, S. 882.



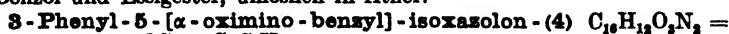
Phthalid-[N-anilino-phthalimidin]-spiran  $C_{21}H_{14}O_3N_2$ , Formel II; vgl. Bd. XV, S. 382.

2. 3-Phenyl-5-benzoyl-isoxazon-(4)  $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC-C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot O \cdot N \end{matrix}$

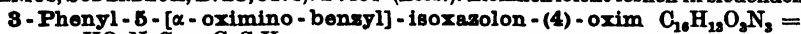
bezw. desmotrope Formen. B. Aus Benzoylformoin (Bd. VIII, S. 474) beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbad, neben 3-Phenyl-5-[α-oximino-benzyl]-isoxazon-(4) (S. 281) und anderen Produkten (ABENIUS, SÖDERBAUM, B. 25, 3470). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Färbt sich am Licht allmählich braun. F: 175°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Äther und heißem Alkohol.



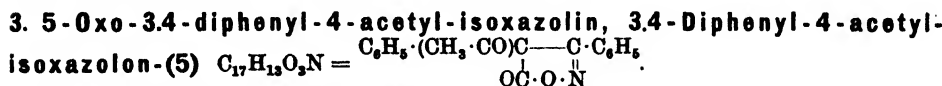
bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53 [1923], 312; A., *G.* 56 [1926], 717. — B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung von Isonitroso-acetophenon (DIELS, SASSE, *B.* 40, 4057). — F: 220—226°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in alkali- oder ammoniakhaltigem Wasser oder Alkohol. — Liefert bei Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in alkal. Lösung 3-Phenyl-5-[ $\alpha$ -oximino-benzyl]-isoxazolon-(4)-oxim (s. u.). —  $C_{16}H_{13}O_2N_2 + HCl$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich heftig bei 215°. Löslich in saurehaltigem Alkohol oder Äther, sehr schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Ist gegen Feuchtigkeit empfindlich. —  $NaC_{16}H_{11}O_2N_2$ . Gelbe Krystalle (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich plötzlich bei 215°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Essigester, unlöslich in Äther.



$\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bezw. desmotrope Formen. *B.* s. S. 280 bei 3-Phenyl-5-benzoyl-isoxazolon-(4). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich am Licht allmählich braungelb (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3471). F: 191° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.



$\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53 [1923], 313, 316. — B. Entsteht neben anderen Produkten aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Hydroxylamin in wäßr. Alkohol unter Zusatz von Natriumäthylat-Lösung (KORTEN, SCHOLL, *B.* 34, 1909). Aus Benzoylformaldehyd beim Erwärmen mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung (MÜLLER, v. FECHMANN, *B.* 23, 2560). Aus Isonitroso-acetophenon beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung (SCH., *B.* 23, 3580; 30, 1287; SCH., BAUMANN, *B.* 30, 1312). Aus 3-Phenyl-5-benzoyl-isoxazolon-(4)-oxim (s. o.) bei Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in alkal. Lösung (DIELS, SASSE, *B.* 40, 4059). — F: 207—211° (Zers.) (SCH., *B.* 23, 3581), 219° (M., v. P.). Zersetzt sich bei 221—222° (D., S.). Kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (SCH., *B.* 23, 3581; D., S.). Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und fällt auf Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung wieder aus; löslich in heißer Salzsäure (SCH., *B.* 23, 3581). — Färbt sich am Licht (M., v. P.) und an der Luft (SCH., *B.* 23, 3581) gelb. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° Benzoesäure, wenig Hydroxylamin-hydrochlorid und Ammoniumchlorid (SCH., *B.*).



3.4-Diphenyl-4-acetyl-isoxazolon-(5)-acetimid  $C_{17}H_{13}O_3N_2 =$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 222.

## 11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_8N$ .

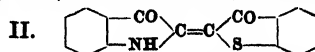
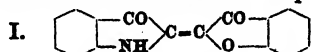
### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_8N$ .

1. 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-benzoxazol  $C_{16}H_9O_8N$ ,  s. nebenstehende Formel.

2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-benzthiazol  $C_{16}H_9O_8NS = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ .  
 Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 46.

### 2. [Cumaron-(2)]-[Indol-(2)]-indigo<sup>1)</sup> $C_{16}H_9O_8N$ , Formel I.

[Thionaphthen-(2)]-[Indol-(2)]-indigo  $C_{16}H_9O_8NS$ , Formel II. *B.* Aus Indoxyl beim Erwärmen mit 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid (Bd. XVII, S. 310) in Eisessig (FRIED-



LAENDER, *B.* 41, 776; vgl. BASF, D.R.P. 205002; *C.* 1909 I, 604; *Frdl.* 9, 604). Aus Isatin-chlorid beim Kochen mit 3-Oxy-thionaphthen in trockenem Benzol (KALLE & Co., D.R.P.

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* 41, 773.

193150; C. 1908 I, 576; *Frdl.* 9, 594), besser in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (BEZDZIK, F., M. 29, 377). Beim Kochen von Isatinchlorid mit 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) in Xylol (K. & Co.). Bei der Einw. von 3-Oxy-thionaphthen auf Isatin- $\alpha$ -anil (Bd. XXI, S. 439) in heißem Petroleum, in siedendem Essigsäureanhydrid oder in Nitrobenzol bei 225° bis 228° (B., F., M. 29, 378; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 190292; C. 1907 II, 2094; *Frdl.* 8, 1376) oder auf  $\alpha$ -Thioisatin in siedendem Alkohol (G. f. ch. I. B., D.R.P. 190293; C. 1907 II, 2095; *Frdl.* 8, 1377 und Privatmitteilung). — Rotviolette Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen, sublimiert bei höherer Temperatur fast unzersetzt (F.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen, niedriger siedenden Lösungsmitteln mit rotstichig violetter Farbe (F.). Löslich in heißem Alkohol mit blauvioletter Farbe (G. f. ch. I. B., D.R.P. 190293). Die Lösung in Benzol ist violettrot und zeigt ziemlich intensive gelbrote Fluorescenz (G. f. ch. I. B., D.R.P. 190292, 190293). Absorptionsspektrum der Chloroform-Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: EDER, B. 41, 777. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von rauchender Schwefelsäure in reines Blau umschlägt unter Bildung von Sulfonsäuren, deren wäßr. Lösung durch überschüssige Natronlauge hellgelb wird (F.). — Überführung in blaue bis violette Küpenfarbstoffe (vgl. *Schultz*, Tab. 7. Aufl., No. 1335, 1336, 1337) durch Halogenierung: G. f. ch. I. B., D.R.P. 191097, 191098; C. 1907 II, 2095, 2096; *Frdl.* 9, 597, 598; vgl. ENGI, Ch. Z. 32, 1179. — Färbt Textilfasern aus der gelblichen alkalischen Hydrosulfitküpe violett bis blau (F.; K. & Co.; G. f. ch. I. B., D.R.P. 190292, 190293).

### 3. [Cumaron-(3)]-[indol-(2)]-indigo<sup>1)</sup> $C_{18}H_{12}O_2N$ , Formel I.

[Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo  $C_{18}H_{12}O_2NS$ , Formel II. B. Aus Thionaphthen-chinon beim Behandeln mit Indoxyl in Eisessig in Gegenwart von etwas Salzsäure (BEZDZIK,



FRIEDLAENDER, M. 29, 375) oder beim Kochen mit Indoxyl oder Indoxylsäure in Amylalkohol unter Luftabschluß (BASF, D.R.P. 204602; C. 1909 I, 235; *Frdl.* 9, 602). — Violett-schwarze, metallisch glänzende Nadeln (aus Xylol). F: 247–250° (B., F.). Ist bei höherer Temperatur fast unzersetzt sublimierbar (B., F.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas leichter in heißem Xylol, Chloroform und Eisessig (B., F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner bis olivgrüner Farbe (B., F.; BASF); auf Zusatz von rauchender Schwefelsäure schlägt die Farbe nach Rotviolett um unter Bildung einer Sulfonsäure, deren wäßr. Lösung durch Natriumcarbonat-Lösung entfärbt wird; beim Ansäuern kehrt die Farbe wieder (B., F.). Löst sich in kalter Natronlauge mit grüner Farbe (B., F.). — Wird beim Kochen mit Alkalilauge in Anthranilsäure und 2-Oxy-3-formyl-thionaphthen (Bd. XVII, S. 489) gespalten (B., F.; F., B. 41, 1038; F., KIRLBASINSKI, B. 44 [1911], 3101, 3107). — Färbt die Faser aus der Küpe blauviolett (BASF).

### 4. [Cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo<sup>1)</sup> $C_{18}H_{12}O_2N$ , Formel III.

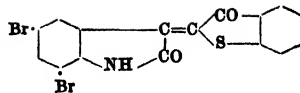
[Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo, Thioindigoscharlach R  $C_{18}H_{12}O_2NS$ , Formel IV. B. Aus 3-Oxy-thionaphthen und Isatin beim Erwärmen in Eisessig in Gegenwart



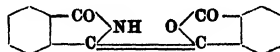
von Salzsäure (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 29, 376) oder beim Kochen in Natriumcarbonat-Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 182260; C. 1907 II, 867; *Frdl.* 8, 484; vgl. WERTHER, C. 1907 II, 1665). Aus 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) und Isatin in siedender Natriumcarbonat-Lösung (K. & Co., D.R.P. 182260). — Scharlachrote, metallisch glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 270° noch nicht geschmolzen; sublimiert bei höherer Temperatur fast ohne Zersetzung (B., F.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit rötlichgelber Farbe (B., F.; K. & Co., D.R.P. 182260). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe, die auf Zusatz von rauchender Schwefelsäure in Rot umschlägt (B., F.; K. & Co., D.R.P. 182260). — Überführung in rote Küpenfarbstoffe (vgl. *Schultz*, Tab. 7. Aufl., No. 1339) durch Halogenierung: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 191097; C. 1907 II, 2095; *Frdl.* 9, 597; ENGI, Ch. Z. 32, 1179. Liefert beim Erhitzen mit Antimon-pentachlorid in Nitrobenzol auf 226–228° einen braunen Küpenfarbstoff (G. f. ch. I. B., D.R.P. 198051; C. 1908 I, 1816; *Frdl.* 9, 600). — Färbt Textilfasern aus der gelblichen alkalischen Hydrosulfitküpe scharlachrot (B., F.; K. & Co., D.R.P. 201970; C. 1908 II, 1306; *Frdl.* 9, 636; *Schultz*, Tab. 7. Aufl., No. 1334).

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.

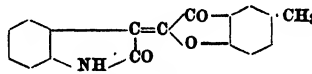
[Thionaphthen-(3)]-[5,7-dibrom-indol-(3)]-indigo, Cibarat G, Thioindigoscharlach G  $C_{16}H_6O_2NBr_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Oxy-thionaphthen und 5,7-Dibrom-isatin (Ges. f. chem. Ind. Basel, Patentanmeldung G. 25207; *Frdl.* 9, 597; *Engl. Ch. Z.* 32, 1179; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1339). Aus Thioindigoscharlach R (S. 282) bei Einw. von Brom in schwefelsaurer Lösung bei 40–50° (E.; *Schultz, Tab.*). — Überführung in einen rotbraunen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol auf 226°: G. f. ch. I. B., D.R.P. 198051; *C.* 1908 I, 1816; *Frdl.* 9, 600. — Färbt Textilfasern aus hellgelber Küpe gelbstichig-rot (E.; *Schultz, Tab.*).



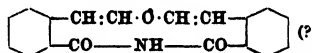
5. 3-Phthalidyliden-phthalimidin, Diphthalyl-monoimid  $C_{16}H_8O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Diphthalyl beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 160° (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 36, 540). Aus Diphthalylactonsäure (Bd. XVIII, S. 478) beim Kochen mit Ammoniak (GRAEBE, SCHMALZIGAU, *A.* 238, 137; vgl. Gr., GUYE, *A.* 233, 245). Beim Erhitzen von Phthalimidin mit Phthalsäureanhydrid oder mit Phthalimid in Gegenwart von Natriumacetat auf 220–230° oder beim Kochen von Phthalimidin und Phthalimid für sich (Gr., Gu.). — Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 374° noch nicht geschmolzen, schmilzt aber beim Eintauchen in siedenden Schwefel (Gr., Sch.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und in siedendem Eisessig (Gr., Sch.). Unlöslich in Ammoniak, schwer löslich in Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (Gr., Sch.; Gr., Gu.).



2. [5-Methyl-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Methyl-cumaronon (Bd. XVII, S. 123) beim Erwärmen mit Isatin in Eisessig und konz. Schwefelsäure (FRIES, FINCK, *B.* 41, 4294). — Dunkelrote Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol Essigsäure (aus Xylol). Gibt die Essigsäure erst bei längerem Erhitzen auf 200° ab. F: 286°. Unlöslich in verd. Alkalilauge, sehr leicht löslich in alkoh. Kalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.



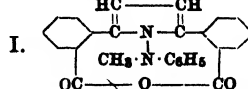
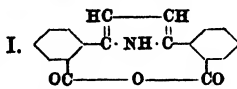
3. Anhydro-bis-[2-( $\beta$ -oxy-vinyl)-benzoesäure]-imid(?)  $C_{18}H_{13}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anhydro-bis-[2-( $\beta$ -oxy-vinyl)-benzoesäure]-anhydrid (?) (Bd. XIX, S. 180) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170° (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 210). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 285°. Sehr schwer löslich in siedendem Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in siedendem Alkohol und siedendem Wasser, leicht in Eisessig. Leicht löslich in verd. Natronlauge, kaum löslich in konz. Salzsäure. —  $AgC_{18}H_{13}O_5N$ . Citronengelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.



## 12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$ .

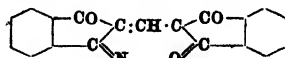
(2,2'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure)-anhydrid  $C_{18}H_{11}O_5N$ , Formel I.

{2,2'-[1-Methylanilino-pyr-rylen-(2.5)]-di-benzoesäure}-anhydrid  $C_{24}H_{19}O_5N_2$ , Formel II. B. Aus Diphenacyl-dicarbonssäure-(2,2') beim Kochen mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wenig Alkohol (REISSERT, ENGEL, *B.* 38, 3291). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 205° bis 206°. Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit nicht zu verd. Natronlauge das Natriumsalz der 2,2'-[1-Methylanilino-pyr-rylen-(2.5)]-di-benzoesäure.



## 13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$ .

1. Anhydro-[[1-oxy-3-oxo-indenyl-(2)]-[3-oxo-1-oximino-hydrindyliden-(2)]-methan], Anhydro-[methenyl-bis-indandion-monoxim]  $C_{19}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Methenyl-bis-[indandion-(1,3)] beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in wäsr. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat, neben 2-[Hydroxylaminomethen]-indandion-(1,3) (Bd. VII,



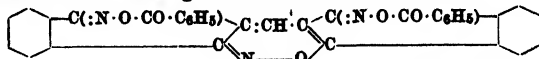
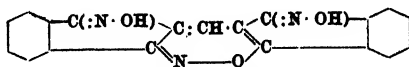
<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* 41, 773.



S. 868) und dem Dioxim des Indandions-(1,3) (ERRERA, G. 33 II, 156). — Rötliche Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 303° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Xylol und Eisessig.

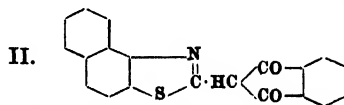
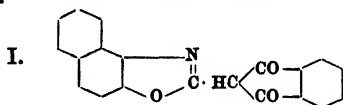
**Anhydro-[(1-oxy-3-oximino-indenyl-(2))-[1,3-dioximino-hydrindyliden-(2)]-methan]**, **Anhydro-[methenyl-bis-indandion-trioxim]**  $C_{19}H_{11}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anhydro-[methenyl-bis-indandion-monoxim] bei längerer Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (ERRERA, G. 33 II, 158). — Gelbes Pulver. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 312° unter Zersetzung. Unlöslich, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilauge mit dunkelroter Farbe.

**Dibenzolat des Anhydro-[methenyl-bis-indandion-trioxims]**  $C_{23}H_{15}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anhydro-[methenyl-bis-indandion-trioxim] (s. o.) und Benzoylchlorid in alk. Lösung (ERRERA, G. 33 II, 159). — Rote Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 280° unter Zersetzung. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalilauge.



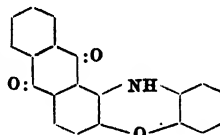
## 2. Dioxo-Verbindungen $C_{30}H_{11}O_3N$ .

1. **2-[1,3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[naphtho-1'2':4,5-oxazol]<sup>1)</sup>**  $C_{30}H_{11}O_3N$ , Formel I.

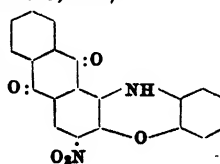


2. **2-[1,3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[naphtho-1'2':4,5-thiazol]**  $C_{30}H_{11}O_3NS$ , Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 69.

2. **1'4'-Dioxo-1'4'-dihydro-[naphtho-2'3':3,4-phenoxazin]<sup>1)</sup>**, **3,4-Phthalyl-phenoxazin**  $C_{30}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1,3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon durch Erhitzen mit Natriumacetat und Anilin auf 130° (BAYER & Co., D.R.P. 153517; C. 1904 II, 752; *Frdl.* 7, 239). Bei der Oxydation von 1-Anilino-2-oxy-anthrachinon mit Chromsäure in siedendem Eisessig (B. & Co., D.R.P. 141575; C. 1903 I, 1382; *Frdl.* 7, 234). — Krystalle (aus Eisessig). Löslich in Pyridin und Eisessig mit violetter Farbe (B. & Co., D.R.P. 141575). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-olivgrüner Farbe (B. & Co., D.R.P. 141575). — Gibt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die ungebeizte und chromgebeizte Wolle violett färbt (B. & Co., D.R.P. 141982; C. 1903 I, 1382; *Frdl.* 7, 237).

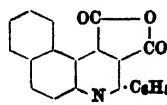


1-Nitro-3,4-phthalyl-phenoxazin  $C_{30}H_{10}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 3-Nitro-1-anilino-2-oxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 276) mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BAYER & Co., D.R.P. 141575; C. 1903 I, 1382; *Frdl.* 7, 234). — Krystalle (aus Pyridin). Löslich in Pyridin und schwer löslich in Eisessig mit bläuvioletter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-olivgrüner, in rauchender Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.



## 14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$ .

**[2-Phenyl-5,6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3,4)]-anhydrid**, **[2-Phenyl-[naphtho-1'2':5,6-cinchomeronsäure]]-anhydrid<sup>1)</sup>**  $C_{21}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Phenyl-5,6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3,4) (Bd. XXII, S. 181) oder dem 3-Äthylester dieser Säure beim Erhitzen auf 218° bzw. 145° (SIMON, MAUGUIN, C. r. 143, 429; A. ch. [8] 13, 382). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid). F: 218°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 2-Phenyl-5,6-benzo-chinolin (S., M., C. r. 143, 430; A. ch. [8] 13, 393). Geht beim Erhitzen



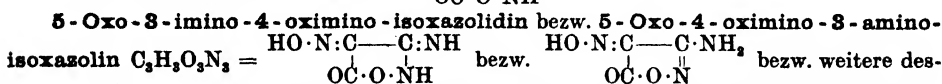
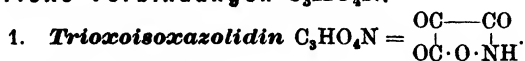
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge wieder in 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbon-säure-(3.4), mit absol. Alkohol in den 3-Äthylester über. Beim Behandeln mit ätherischem oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 175° entsteht 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbon-säure-(3.4)-imid (S., M., A. ch. [8] 13, 386).

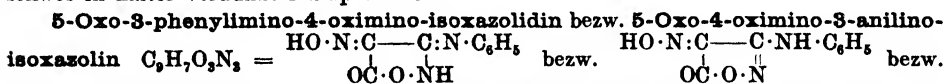
## C. Trioxo-Verbindungen.

### 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$ .

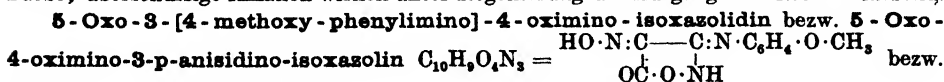
#### Trioxo-Verbindungen $C_3H_3O_4N$ .



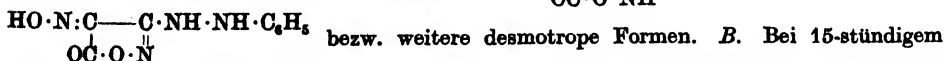
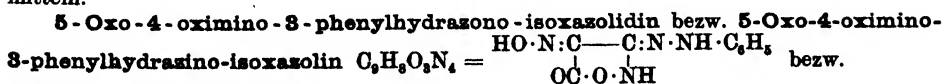
motrope Formen. *B.* Aus salzsaurem Isonitrosomalon-hydroxamsäure-amidoxim (Bd. III, S. 777) beim Kochen der konzentrierten wäßrigen Lösung, beim Erhitzen in sodaalkalischer Lösung, am besten beim Kochen mit Eisessig (WIELAND, HESS, B. 42, 1362). Neben Furoxandicarbon-säure-diamid (Syst. No. 4599) und Urethan beim Einleiten von Ammoniak in eine kalte ätherische Lösung von Furoxandicarbon-säure-diäthylester (W., GMEIN, A. 367, 90). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 160° (Zers.) (W., G.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig in der Siedehitze, schwer in der Kälte, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Essig-ester, fast unlöslich in Gasolin (W., H.). Löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Soda-Lösung und Ammoniak mit orangefarbener Farbe (W., H.). — Entfärbt allmählich Permanganat-Lösung (W., H.). Setzt aus angesauerter Kaliumjodid-Lösung langsam Jod in Freiheit (W., H.). Beim Behandeln mit Alkalilauge oder Barytwasser entsteht Isonitroso-malonsäure-monoamidoxim (Bd. III, S. 777) (W., H.). Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure unter Bildung von Silbercyanid (W., H.). — Gibt mit Ferri-chlorid eine schwache, olivbraune Färbung (W., H.). —  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$ . Scharlachroter Nieder-schlag. Ist im trocknen Zustand explosiv (W., H.). Leicht löslich in Ammoniak, ziemlich schwer in kalter verdünnter Salpetersäure.



weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1,5 g Isonitrosomalonsäure-mono-anilidoxim (Bd. XII, S. 530) bei 5–6-stündigem Erwärmen mit 4–5 cm<sup>3</sup> Eisessig auf dem Wasserbad (WIELAND, GMEIN, A. 367, 94). — Dimorph; rote Blättchen oder Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Zer-setzt sich bei 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Aceton, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Benzol und Gasolin; löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe; überschüssige Alkalien wirken unter Regenierung des Ausgangsmaterials entfärbend.



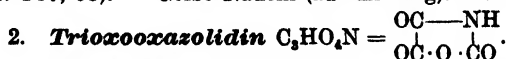
malonsäure-mono-p-anisididoxim (Bd. XIII, S. 497) bei 3–4-stündigem Erwärmen mit Eis-essig auf dem Wasserbad (WIELAND, GMEIN, A. 367, 96). — Dunkelbraunrote Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 136°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungs-mitteln.



Aufbewahren von Furoxandicarbon-säure-diäthylester mit Phenylhydrazin in der Kälte (WIELAND, GMEIN, A. 367, 97). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei

183° nach vorheriger Bräunung. Schwer löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalilauge, Soda-Lösung und Ammoniak mit dunkelroter Farbe, in der Wärme unter Zersetzung. — Beim Erwärmen mit Alkalilauge in Gegenwart von Zinkstaub entsteht das nicht näher beschriebene  $\beta$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazino-brenztraubensäure-oxim  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die alkal. Lösung liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid die Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$  (s. u.) und [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-ameisensäure-äthylester. — Hydrochlorid. Orangerote Nadeln. Zerfällt beim Lösen in Wasser in die Komponenten.

Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$  (vielleicht ein Monobenzoylderivat des Oximino-phenylhydrazino-brenztraubensäure-oxims). B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Benzoylchlorid in 6%iger Kalilauge (WIELAND, GMELIN, A. 307, 98). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158°.



4-Oxo-2-imino-5-oximino-thiazolidin, 5-Oximino-pseudothiohydantoin („Isos-nitrosothiohydantoin“)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B.

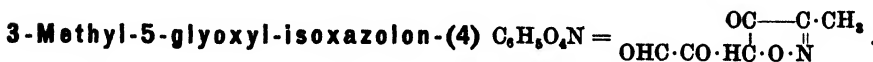
Aus Pseudothiohydantoin (S. 233) bei Einw. von nitrosen Gasen in Wasser (MALY, B. 12, 967), besser beim Behandeln mit verd. Salzsäure und Natriumnitrit (HANTZSCH, BARTH, B. 35, 218). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (M.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (M.). Leicht löslich in konz. Salzsäure, fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus (ANDREASCH, M. 6, 822). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°: ca.  $5,5 \times 10^{-8}$  (H., B.). Die Alkalisalze reagieren neutral (H., B.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man Glycin, Thioharnstoff und eine Substanz, die sich an der Luft gelb färbt; bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure in der Wärme wurde Glycin isoliert (AN.). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Cyanamid, Dicyandiamid und Isonitrosothioglykolsäure (Bd. II, S. 564) (M., AN., B. 13, 602; M. 1, 164). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 115–120° in Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlendioxyd und Oxalsäure (AN.). — Gibt mit Ferrosulfat in Gegenwart von wenig Ammoniak eine schwarzbraune Färbung (M.). — Konstitution der Salze: H., B. —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{O}$ . Braunroter Niederschlag. Unlöslich in Wasser (M.). —  $\text{BaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). Geht beim Kochen mit Wasser, beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure oder mit Isonitrosothiohydantoin in ein rotes bariumärmeres Salz über.



B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäßr. Lösung von  $\text{N}^1$ -Methyl-pseudothiohydantoin (S. 235) (ANDREASCH, M. 6, 842). — Krystallpulver (aus Wasser). Verpufft bei raschem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther; leicht löslich in Laugen und Ammoniak mit hellgelber Farbe. — Beim Kochen mit Barytwasser erfolgt Spaltung.

3. $\text{N}^2$ -Dimethyl-5-oximino-pseudothiohydantoin  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  B. Aus 3. $\text{N}^1$ -Dimethyl-pseudothiohydantoin (S. 238) analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, M. 8, 409). — Gelbliche Schuppen. F: 220°.

## 2. Trioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{O}_4\text{N}$ .



3-Methyl-5-oximinoacetyl-isoxazon-(4)-oxim  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Neben wenig 3-Methyl-5-[ $\alpha$ . $\beta$ -di-oximino-äthyl]-isoxazon-(4)-oxim (S. 287) und der Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$  (S. 287) aus 3-Methyl-5-[ $\alpha$ -oximino-äthyl]-isoxazon-(4)-oxim (S. 257) bei Einw. von Stickstoffdioxyd in Äther und Aufbewahren (SCHOLL, BAUMANN, B. 30, 1301). — Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). F: 91°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, warmem Wasser sowie in verd. Alkalilaugen und Säuren. — Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in

Wasser bildet sich 3-Methyl-5-[ $\alpha,\beta$ -dioximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim (s. u.). Beim Behandeln mit Anilin in Gegenwart von etwas verd. Essigsäure erhält man 3-Methyl-5-[ $\alpha$ -phenylimino- $\beta$ -oximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim (s. u.). Gibt bei der Einw. auf eine alkal. Diazobenzol-Lösung (aus Benzoldiazoniumchlorid und 2 n-Natronlauge bei 0°) 3-Methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazolon-(4)-oxim (Syst. No. 4391). —  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$ . Nadeln. —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

**3-Methyl-5-[ $\alpha$ -phenylimino- $\beta$ -oximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4 =$   
 $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus der voran-

gehenden Verbindung und Anilin in Gegenwart von etwas verd. Essigsäure beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure im Vakuum (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1304). — Tafeln. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform in der Kälte, leicht in der Wärme. — Beim Kochen mit Schwefelsäure werden die Ausgangsmaterialien regeneriert.

**3-Methyl-5-[ $\alpha$ -(4-dimethylamino-phenylimino)- $\beta$ -oximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_5 =$   
 $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin auf 3-Methyl-5-oximino-acetyl-isoxazolon-(4)-oxim (S. 286) in wäßrig-alkoh. Lösung (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1305). — Rotviolette, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). *F.*: ca. 206° (Zers.).

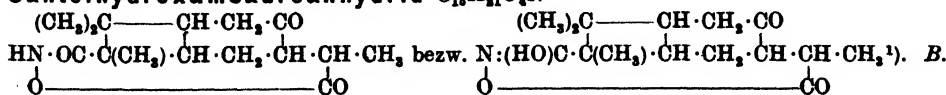
**3-Methyl-5-[ $\alpha,\beta$ -dioximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 =$   
 $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-5-[ $\alpha$ -oximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim (S. 257) in Äther beim Einleiten von Stickstoffdioxid in der Kälte (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1298). Aus 3-Methyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser (SCH., *B.*). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 221° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, leicht in Alkohol und Wasser in der Wärme; löslich in Natronlauge mit dunkelgelber Farbe. — Liefert bei längerer Einw. von Stickstoffdioxid in Äther und Kochen mit Wasser 3-Methyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim (S. 286) und die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_6$  (s. u.). Bei der Einw. von grüner Salpetersäure (aus mit nitrosen Gasen gesättigter rauchender Salpetersäure bei vorsichtigem Versetzen mit Wasser) erhält man 3-Oximinomethyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim (S. 289).

Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_6$ . *B.* Man läßt auf 3-Methyl-5-[ $\alpha,\beta$ -dioximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim (s. o.) in äther. Lösung mehrere Tage Stickstoffdioxid einwirken, versetzt mit Wasser und kocht nach Abdampfen des Äthers 20–30 Min. lang (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1300). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). *F.*: 267° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in heißem Aceton, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; etwas löslich in heißer Alkalilauge.

**3-Methyl-5-[ $\beta$ -oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_5 =$   
 $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim bei Einw. von 1 Mol Phenylhydrazin in Alkohol (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1304). — Gelbe Krystalle. *F.*: 234° (Zers.).

### 3. Trioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-9}\text{O}_4\text{N}$ .

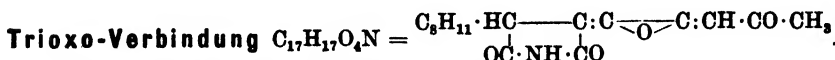
**Santolhydroxamsäureanhydrid**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} =$



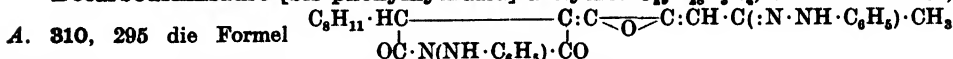
<sup>1)</sup> Diese von FRANCESCONI, FERULLI, *G.* 33 I, 192 für Santolhydroxamsäureanhydrid angegebene Konstitution ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] durch die Untersuchungen von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2368; 1930, 1110; CL., *HA.*, *Soc.* 1930, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv.* 13, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* 63, 2793; WEDEKIND, TETTWILER, *B.* 64, 387, 1796 über die Konstitution des Santonins unhaltbar geworden.

Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Santonsäure-monoxim (Bd. X, S. 809)<sup>1)</sup> in essigsaurer Lösung (FRANCESCO, FERULLI, *G.* 38 I, 199). — Prismen (aus Alkohol). F: 235° (Zers.) (WEDEKIND, JÄCKH, *J. pr.* [2] 139 [1934], 139; vgl. FR., FE.). Leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser; unlöslich in kalter Alkalicarbonat-Lösung, löslich in Alkalilauge (FR., FE.).  $[\alpha]_D^{25}$ : -214,3° (Alkohol; c = 1,6) (FR., FE.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Santolsäure (Bd. X, S. 856)<sup>1)</sup> (FR., FE.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (FR., FE.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Bläßgelb. Verliert das Krystallwasser gegen 165–175° (FR., FE.). Leicht löslich in Wasser (FR., FE.).

#### 4. Trioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-17}\text{O}_4\text{N}$ .



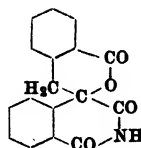
Decarbousninsäure-[bis-phenylhydrazid]-anhydrid  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_4$ , dem von WIDMAN,



zugeschrieben wurde (vgl. indessen SCHÖFF, HEUCK, *A.* 459 [1927], 257; CURD, ROBERTSON, *Soc.* 1933, 1173, 1176; 1937, 894; ASAHINA, YANAGITA, *B.* 69 [1936], 1646; 70 [1937], 1500), s. bei Flechtenstoffen, Syst. No. 4864.

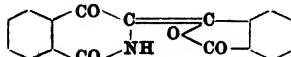
#### 5. Trioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-23}\text{O}_4\text{N}$ .

[1-Oxo-isochroman]-[1'3'-dioxo-tetrahydroisochinolin]-spiran-(3,4'), Lacton des 4-Oxy-1,3-dioxo-4-[2-carboxy-benzyl]-tetrahydroisochinolins, [3-(2-Carboxy-phenyl)-dihydroisocoumarin-carbonsäure-(3)]-imid  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Monoamid der 1-Oxo-3-[2-carboxy-phenyl]-isochroman-carbonsäure-(3) (Bd. XVIII, S. 499) beim Erhitzen auf 150–160° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2501). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 239–241°. Löslich in kalten Alkalilaugen, unlöslich in Ammoniak.



#### 6. Trioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-25}\text{O}_4\text{N}$ .

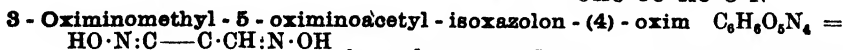
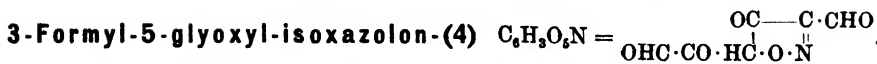
1,4-Dioxo-3-phthalidyliden-tetrahydroisochinolin  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Oxy-isocarbostyryl (Bd. XXI, S. 176) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 240° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 35, 2422). — Orangerote Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: ca. 316°. Schwer löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. Löst sich in ca. 100 Tln. Eisessig. — Die Lösung in heißer verdünnter Kalilauge liefert beim Behandeln mit heißer Salzsäure 4-Oxy-isocarbostyryl, beim Eingießen in Eisessig 2-[1,4-Dioxy-isochinolin-carboyl-(3)]-benzoesäure (Bd. XXII, S. 379).



<sup>1)</sup> Die dieser Verbindung früher gegebene Konstitution ist nach den neueren Untersuchungen über die Konstitution des Santonins (vgl. die Fußnote auf S. 287) unhaltbar geworden (vgl. a. die Arbeiten von WEDEKIND, ENGEL, *J. pr.* [2] 139 [1934], 115; W., JÄCKH, *J. pr.* [2] 139, 129).

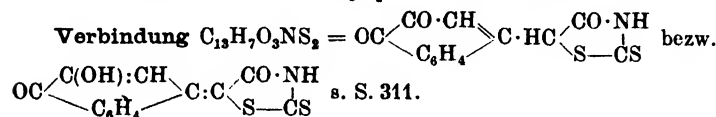
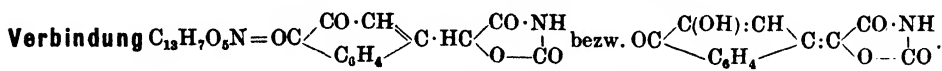
## D. Tetraoxo-Verbindungen.

### 1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_5N$ .



$\text{HO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei Einw. von grüner Salpetersäure (erhalten durch Verdünnen einer mit nitrosen Gasen gesättigten rauchenden Salpetersäure) auf 3-Methyl-5-[ $\alpha, \beta$ -dioximino-äthyl]-isoxazon-(4)-oxim (S. 287) (SCHOLL, BAUMANN, B. 30, 1310). — Gelbe Prismen (aus Aceton + Chloroform). F: ca. 158° (Zers.). — Gibt mit FEHLINGScher Lösung eine dunkelgrüne Färbung. — Silbersalz. Gelber Niederschlag. Gegen siedendes Wasser beständig.

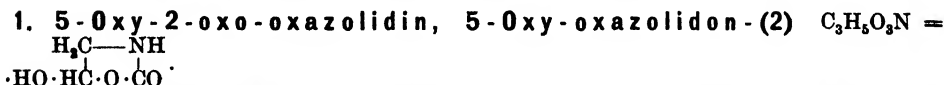
### 2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ .



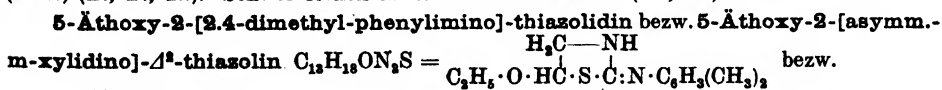
## E. Oxy-oxo-Verbindungen.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$ .



5-Äthoxy-2-phenylimino-thiazolidin bzw. 5-Äthoxy-2-anilino-4<sup>2</sup>-thiazolin  $C_{11}H_{14}ON_2S = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{NH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, Soc. 127 [1925], 583, 590. — B. Beim Lösen von N-Phenyl-N'-acetylthioharnstoff in kalter konzentrierter Schwefelsäure (WOHL, MARCKWALD, B. 22, 577; B., P., R.). — Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol) (B., P., R.; vgl. W., M.). F: 94° (W., M.), 92–93° (korr.) (B., P., R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und den meisten anderen Lösungsmitteln (W., M.). — Liefert beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure sowie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° 1-Phenyl-imidazolthion-(2) (Bd. XXIV, S. 17) (W., M.; vgl. B., P., R.). —  $2C_{11}H_{14}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (W., M.). — Pikrat  $C_{11}H_{14}ON_2S + C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 190° (Zers.) (W., M.), 198° (korr.) (B., P., R.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (W., M.).



Zur Konstitution vgl. BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, Soc. 127 [1925], 584; NIMKAR, F., Soc. 127 [1925], 2746. — B. Beim Lösen von N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-N'-acetylthioharnstoff in kalter konzentrierter Schwefelsäure (MARCKWALD, B.



(aus Schwefelkohlenstoff). F: 96—98°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Lösen in siedendem Wasser oder beim Aufbewahren in saurer alkoholischer Lösung Phenoxychloromaleinsäure-imid (Bd. XXI, S. 602).

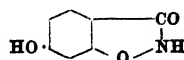
**4-Brom-5-phenoxy-6-oxo-1,2-oxazin**  $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_5 \cdot O \cdot C : CBr \cdot CH$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} - O - N \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ . B. Beim

Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Mucophenoxybromsäure-oxim (Bd. VI, S. 171) in kaltem Alkohol oder Methanol oder in Eisessig + Acetanhydrid (WIDTSON, *Am.* 19, 634). — Schuppen (aus Benzol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 124—126°. Leicht löslich in Methanol und Eisessig, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Löst sich langsam in verd. Natronlauge; bei Zusatz von Säure erhält man Phenoxybrommaleinsäure-imid (Bd. XXI, S. 602) und eine mit Äther extrahierbare, farblose Säure, die nach dem Sublimieren Phenoxybrommaleinsäureanhydrid<sup>1)</sup> (F: 90° bis 91°) liefert. Geht bei längerer Einw. von Chlorwasserstoff in wenig Methanol oder Alkohol allmählich in Phenoxybrommaleinsäure-imid über.

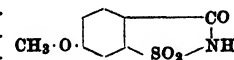
### d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$ .

#### Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_5O_3N$ .

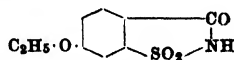
1. **6-Oxy-3-oxo- $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin, 6-Oxy- $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin**  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



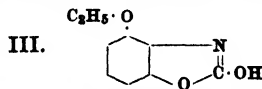
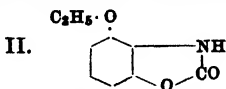
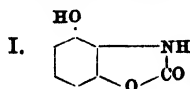
**6-Methoxy- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolon-1-dioxyd, Anissäure-sulfimid, 6-Methoxy-saccharin**  $C_7H_5O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben 4-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen von 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-amid mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (PARKS, *Am.* 15, 332), am besten unter Zusatz von etwas Kalilauge (MOALE, *Am.* 20, 289). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 271°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und siedendem Wasser (P.). — Liefert beim Kochen mit ca. 4%iger Salzsäure 4-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (P.; M.). —  $Ba(C_6H_4O_4NS)_2 + 3H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (P.).



**6-Äthoxy- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolon-1-dioxyd, 6-Äthoxy-saccharin**  $C_7H_5O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-amid mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 227). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 257—258° (unkorr.). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Methanol eine nicht näher untersuchte, krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 148—149°. —  $KC_6H_4O_4NS$ . Nadeln. —  $AgC_6H_4O_4NS$ . Nadeln.



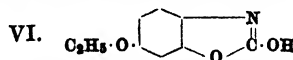
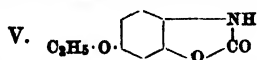
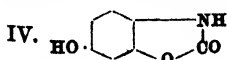
2. **4-Oxy-2-oxo-benzoxazolin, 4-Oxy-benzoxazolin**  $C_7H_5O_3N$ , Formel I.



**4-Äthoxy-benzoxazolin** bzw. **2-Oxy-4-äthoxy-benzoxazol**  $C_7H_5O_3N$ , Formel II bzw. III. B. Beim Schmelzen von salzsaurem 2-Amino-resorcin-monoäthyläther mit Harnstoff (KIETZEL, *M.* 19, 546). — Nadeln. F: 125° (unkorr.).

3. **6-Oxy-2-oxo-benzoxazolin, 6-Oxy-benzoxazolin**  $C_7H_5O_3N$ , Formel IV.

**6-Äthoxy-benzoxazolin** bzw. **2-Oxy-6-äthoxy-benzoxazol**  $C_7H_5O_3N$ ; Formel V bzw. VI. B. Beim Schmelzen von salzsaurem 4-Amino-resorcin-1-äthyläther mit Harnstoff



(KIETZEL, *M.* 19, 543). — Nadeln (aus Benzol). F: 150,5—151° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch HILL, STEVENS, *Am.* 6, 193; H., CORNELISON, *Am.* 16, 306.



e) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-11}O_3N$ .1. Oxy-oxo-Verbindungen  $C_9H_7O_3N$ .

1. *4-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(4)*  
 $C_9H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3 - [4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim  $C_{10}H_{10}O_3N_2 =$   
 $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-3-[4-methoxy-phenyl]-  
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  isoxazol, Syst. No. 4391.

2. *5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(5)*  
 $C_9H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3 - [2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) bzw. 5-Oxy-3-[2-methoxy-phenyl]-  
 $\text{isoxazol } C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Aus  
 2-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol  
 (WAHL, C. r. 148, 353; A. ch. [8] 17, 367, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. — Liefert  
 beim Erwärmen mit Isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad [Indol-(2)]-{3-[2-methoxy-  
 phenyl]-isoxazol-(4)}-indigo  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 4578).  
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3. *5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(5)*  
 $C_9H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3 - [3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) bzw. 5-Oxy-3-[3-methoxy-phenyl]-  
 $\text{isoxazol } C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Aus  
 3-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. X, S. 461) und salzsaurem Hydroxylamin  
 in verd. Alkohol (WAHL, C. r. 148, 353; A. ch. [8] 17, 367, 368). — Blättchen. F: 115°. —  
 Beim Erhitzen mit Isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad erhält man [Indol-(2)]-{3-[3-methoxy-  
 phenyl]-isoxazol-(4)}-indigo (Syst. No. 4578).

4. *5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(5)*  
 $C_9H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3 - [4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) bzw. 5-Oxy-3-[4-methoxy-phenyl]-  
 $\text{isoxazol } C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Aus  
 4-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester und salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig (SCHOON-  
 JANS, C. 1897 II, 616) oder in verd. Alkohol (WAHL, C. r. 148, 353; A. ch. [8] 17, 368). —  
 Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (W.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Ligroin (SCH.).  
 Löst sich in kalter Alkalilauge (SCH.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung  
 (SCH.). Liefert beim Erwärmen mit Isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad [Indol-(2)]-  
 {3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol-(4)}-indigo (Syst. No. 4578) (W.). — Gibt mit Eisenchlorid  
 in alkoh. Lösung eine schwarze Färbung (SCH.).

5. *3-Oxo-5-[4-oxy-phenyl]-isoxazolin, 5-[4-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(3)*  
 $C_9H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CO} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$

4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-anil bzw. 4-Nitroso-3-anilino-  
 $5\text{-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol } C_{16}H_{13}O_3N_2 = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{O} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{O} - \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910],  
 299. — B. Beim Behandeln von Dianisoyl-furoxan (Syst. No. 4579) mit Anilin und Äther

(HOLLEMAN, *R.* 11, 265). — Braunrote Krystalle (aus Essigsäure). — Geht beim Erhitzen mit Alkohol in 3-Anisoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-anil (Syst. No. 4578) über (H.; vgl. BÖESEKEN, *R.* 16, 306, 342; 29 [1910], 282).

**4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-p-tolylimid** bzw. **4-Nitroso-3-p-toluidino-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{17}H_{15}O_3N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
 bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
. Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, *A.* 375 [1910], 299. — B. Beim Kochen von Dianisoyl-furoxan (Syst. No. 4579) mit p-Toluidin und Äther (BÖESEKEN, *R.* 16, 327). — Braune Nadeln (aus Eisessig).

**4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-benzylimid** bzw. **4-Nitroso-3-benzylamino-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{17}H_{15}O_3N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
 bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
. Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, *A.* 375 [1910], 299. — B. Beim Kochen von Dianisoyl-furoxan (Syst. No. 4579) mit Benzylamin in Äther (BÖESEKEN, *R.* 16, 328). — Grüne Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 117° (B., *R.* 16, 328). — Lagert sich beim Schütteln mit Acetylchlorid oder beim Erwärmen mit Essigsäure in 3-Anisoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-benzylimid (Syst. No. 4578) um (B., *R.* 16, 342; vgl. B., *R.* 29 [1910], 282).

**4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-phenylhydrazon** bzw. **4-Nitroso-3-phenylhydrazino-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol**  $C_{18}H_{14}O_3N_4 =$   

$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
 bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
. B. Beim Kochen von Dianisoyl-furoxan (Syst. No. 4579) mit Phenylhydrazin in Äther (BÖESEKEN, *R.* 16, 328). — Gelbe Krystalle mit  $1\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (aus Eisessig) (QVIST, *C.* 1929, I 893). Zersetzt sich bei 97° (Q.). Wird bei längerem Stehenlassen an der Luft, bei längerem Erhitzen auf 50° oder beim Umkrystallisieren aus Methanol essigsäurefrei und zersetzt sich dann bei 110° (Q.).

**2. 4-Oxy-5-oxo-4-methyl-2-phenyl-oxazolin, 4-Oxy-4-methyl-2-phenyl-oxazolon-(5)**  $C_{10}H_9O_3N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot (\text{CH}_2) \text{C} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

**4-[4-Brom-phenylmercapto]-4-methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) (P)**, inakt. „Anhydro- $[\alpha$ -(4-brom-phenylthio)- $\alpha$ -benzamino-propionsäure]“  $C_{11}H_{11}O_3N\text{BrS} =$   

$$\begin{array}{c} \text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2) \text{C} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 (?) s. Bd. IX, S. 260.

## f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ .

**Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{11}H_9O_3N$ .**

**1. 5-Oxo-3-methyl-4-salicylal-isoxazolin, 3-Methyl-4-salicylal-isoxazolon-(5)**  $C_{11}H_9O_3N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
. B. Bei kurzem Erwärmen von rohem Acetessigsäure-äthylester-oxim mit Salicylaldehyd in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHIFF, BETTI, *B.* 30, 1340; *G.* 27 II, 210). — Orange gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°. Färbt sich beim Aufbewahren am Licht rot.

**2. 5-Oxo-2-methyl-4-salicylal-oxazolin, 2-Methyl-4-salicylal-oxazolon-(5)**  $C_{11}H_9O_3N =$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \cdot \text{CH}_3$$

**2-Methyl-4-[2-methoxy-benzal]-oxazolon-(5)**  $C_{11}H_{11}O_3N =$   

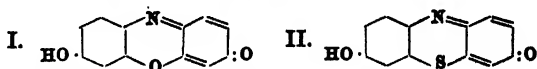
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \cdot \text{CH}_3$$
. Zur Konstitution vgl. auch HELLER, LAUTZ, *B.* 53 [1919], 2297, 2298. — B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -[2-Methoxy-phenyl]-serin (Bd. XIV, S. 637) mit

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund einer nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von QVIST (*C.* 1929 I, 892) und einer Priv.-Mitt. von BÖESEKEN.

Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (ERLENMEYER, BADE, A. 337, 229). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 156° (E., B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol. Unlöslich in Soda-Lösung (E., B.). — Liefert beim Lösen in warmer Natronlauge  $\alpha$ -Acetamino-2-methoxy-zimtsäure (Bd. X, S. 955) (E., B.).

### g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ .

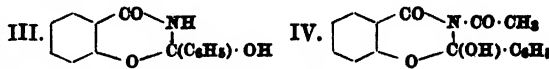
1. 7-Oxy-phenoxazon-(2), Resorufin  $C_{11}H_7O_3N$ , Formel I, s. S. 128.



7-Oxy-phenthiazon-(3), Thionol  $C_{11}H_7O_3NS$ , Formel II, s. S. 130.

### 2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_3N$ .

1. 2-Oxy-4-oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin  $C_{14}H_{11}O_3N$ , Formel III, ist desmotrop mit N-Benzoyl-salicylamid  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Bd. X, S. 91.



3-Acetyl-2-oxy-4-oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin  $C_{16}H_{13}O_4N$ , Formel IV, s. Bd. X, S. 94.

2. 4-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin  $C_{14}H_{11}O_3N$ , Formel V.

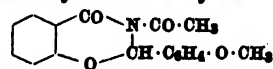
4-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin  $C_{14}H_{11}O_3N$ , Formel VI, bzw. desmotrope Form. B. Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Salicylamid in Gegenwart



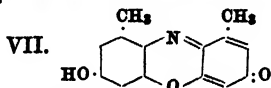
von wenig konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (KEANE, NICHOLLS, Soc. 91, 268). — Prismen (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge oder verd. Säuren in Anisaldehyd und Salicylamid.

3. Acetyl-4-oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin  $C_{16}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B.

Beim Kochen von 4-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin mit Essigsäureanhydrid (KEANE, NICHOLLS, Soc. 91, 268). — Prismen (aus Alkohol). F: 91°.



3. 7-Oxy-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2), Orcirufin  $C_{14}H_{11}O_3N$ , Formel VII, s. S. 131.



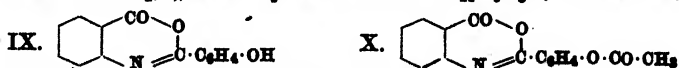
4.  $\omega$ -[3-Oxy-phthalidyl-(3)]- $\alpha$ -picolin (?), 3-Oxy-3- $\alpha$ -picolyl-phthalid (?)  $C_{14}H_{11}O_3N$ , Formel VIII, s. Bd. XX, S. 237.

### 3. Oxy-oxo-Verbindung $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)(O):C_{15}H_{15}ONH$ .

Kodeinon und Pseudokodeinon  $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3 \cdot O)(O):C_{15}H_{15}ON(CH_3)$  sowie deren Derivate s. Syst. No. 4785.

### h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$ .

1. 6-Oxo-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[N-salicyl-anthranilsäure], „Salicylanthranil“  $C_{14}H_9O_3N$ , Formel IX.

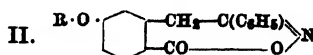
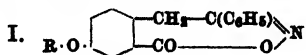


Anhydro-[N-(2-acetoxy-benzoyl)-anthranilsäure]  $C_{16}H_{11}O_4N$ , Formel X. Zur Konstitution vgl. die im Artikel „Benzoylanthranil“, S. 221 angeführte Literatur. — B. Bei

kurzem Kochen von N-Salicyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 355) mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (H. MEYER, A. 351, 279). — Nadeln (aus Methanol). F: 154°.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_3N$ .

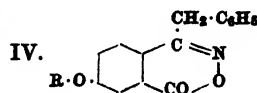
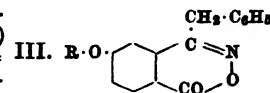
1. *Anhydro - [4' (oder 5') - oxy - desoxybenzoinoxim - carbonsäure - (2')]*  $C_{15}H_{11}O_3N$ , Formel I oder II (R = H).



Anhydro - [4' (oder 5') - äthoxy-desoxybenzoinoxim-carbonsäure-(2')]  $C_{17}H_{15}O_3N$ , Formel I oder II (R =  $C_2H_5$ ). B. Aus dem Oxim der 5 (oder 4)-Äthoxy-2-phenacyl-benzoesäure beim Erhitzen auf 175° (ONNERTZ, B. 34, 3743). — Tafeln (aus Eisessig). F: 164,5—166°. Löslich in heißem Eisessig und Essigester, sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin.

2. *5' (oder 4') - Oxy - 6 - oxo - 3 - benzyl - [benzo - 1'.2' : 4.5 - (1.2 - oxazin)]<sup>1)</sup>*  $C_{15}H_{11}O_3N$ , Formel III oder IV (R = H).

5' (oder 4') - Äthoxy-6-oxo-3-benzyl - [benzo - 1'.2' : 4.5 - (1.2 - oxazin)]<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{15}O_3N$ , Formel III oder IV (R =  $C_2H_5$ ). B. Beim Kochen von 5 (oder 4)-Äthoxy-2-phenacetyl-benzoesäure mit Hydroxylamin in schwach alkalischer Lösung (ONNERTZ, B. 34, 3739). — Tafeln (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, kaltem Benzol, Chloroform und Essigester, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.



3. *4-Oxy-5-oxo-4-phenyl-3-benzyl-isoxazolin, 4-Oxy-4-phenyl-3-benzyl-isoxazolon-(5)*  $C_{16}H_{13}O_3N$  =  $\text{HO} \cdot (C_6H_5)C - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$

Bis - [5 - oxo - 4 - phenyl - 3 - benzyl - isoxazolinyl - (4)] - äther  $C_{22}H_{19}O_5N_2$  =  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C - C(C_6H_5) \cdot O \cdot (C_6H_5)C - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$   
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (VOLHARD, A. 296, 10). — B. Bei der Einw. von Ferrichlorid auf 4-Phenyl-3-benzyl-isoxazolon-(5) in alkoh. Lösung (V., A. 296, 9). — Tafeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 148—149° (Zers.). Löslich in Chloroform.

## i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ .

Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{16}H_{11}O_3N$ .

1. *5-Oxo-3-phenyl-4-salicylal-isoxazolin, 3-Phenyl-4-salicylal-isoxazolon-(5)*  $C_{16}H_{11}O_3N$  =  $\text{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH} : C - C \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ . B. Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin auf dem Wasserbad (WAHL, MEYER, C. r. 146, 639; Bl. [4] 3, 953). — Goldgelbe Nadeln. F: 187—188° (Zers.). Löst sich in Alkaliläugen mit roter Farbe; die Lösung entfärbt sich in der Hitze. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. *5-Oxo-3-phenyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)*  $C_{16}H_{11}O_3N$  =  $\text{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH} : C - C \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ . B. Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, MEYER, C. r. 146, 639; Bl. [4] 3, 954). — Gelbe Nadeln. F: 206—207° (Zers.). Löslich in Alkaliläugen mit orangegelber Farbe; die Lösung entfärbt sich beim Erwärmen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3-Phenyl-4-anisal-isoxazolon-(5)  $C_{17}H_{13}O_3N$  =  $\text{CH}_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH} : C - C \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ . B. Aus Anisaldehyd und 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in siedender alkoholischer Lösung (WAHL,

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

MEYER, *C. r.* **146**, 639; *Bl.* [4] **3**, 955). — Hellgelbe Nadeln. F: 164—165° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgelb.

3. 4-Oxy-3-phenyl-5-benzoyl-isoxazol  $C_{18}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$   
st desmotrop mit 3-Phenyl-5-benzoyl-isoxazolon-(4), S. 280.

4. 5-Oxo-2-phenyl-4-salicylal-oxazolin, 2-Phenyl-4-salicylal-oxazolon-(5)  $C_{18}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

2-Phenyl-4-[2-methoxy-benzal]-oxazolon-(5)  $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, *A.* **337**, 267; HELLER, LAUTH, *B.* **52** [1919], 2297, 2298. — B. Beim Erhitzen von 2-Methoxy-benzaldehyd und Hippursäure mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *A.* **370**, 373). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 165—166° (M.). Leicht löslich in Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol (M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (M.). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom, Ansäuern mit Eisessig und nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2-Methoxy-phenyleisigsäure (M.).

2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5)  $C_{18}H_{13}O_4N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . B. Neben 3-Benzamino-cumarin (Bd. XVII, S. 487) beim Erhitzen von Hippursäure mit Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad (ERLÉNMEYER, STADLIN, *A.* **337**, 285, 290; ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **5** [1930], 361; vgl. PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1183; REBUFFAT, *G.* **15**, 527; **19**, 43, 45; BLUM, *Ar. Ph.* **59**, 291; vgl. a. HELLER, LAUTH, *B.* **52** [1919], 2297, 2298). — Hellgelbe Blättchen (aus 95%igem Alkohol). F: 160° (P., W.), 158,5° (A.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (E., St.). — Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln teilweise in 3-Benzamino-cumarin über (P., W.). Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad 3-Benzamino-cumarin und  $\alpha$ -Benzamino-cumarsäure (Bd. X, S. 955) (E., St.). Beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure erhält man 3-Benzamino-cumarin (P., W.).

5. 5-Oxo-2-phenyl-4-[3-oxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3-oxy-benzal]-oxazolon-(5)  $C_{18}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5)  $C_{19}H_{13}O_4N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, *A.* **337**, 267; HELLER, LAUTH, *B.* **52** [1919], 2297, 2298; ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **5** [1930], 355. — B. Analog der vorangehenden Verbindung (ERL., WITTENBERG, *A.* **337**, 294). — Lehmfarbige Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (ERL., W.), 148° (A.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser (ERL., W.). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad [3-Oxy-benzal]-hippursäure (Bd. X, S. 955) (ERL., W.).

6. 5-Oxo-2-phenyl-4-[4-oxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[4-oxy-benzal]-oxazolon-(5)  $C_{18}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

2-Phenyl-4-anisal-oxazolon-(5)  $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, *A.* **337**, 267; DAKIN, *J. biol. Chem.* **8** [1910], 18; HELLER, LAUTH, *B.* **52** [1919], 2297, 2298; ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **5** [1930], 355. — B. Analog der vorangehenden Verbindung (ERL., WITTENBERG, *A.* **337**, 296). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Nitrobenzol). F: 156,5° (ERL., W.; A.), 158° (D.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol (ERL., W.). — Liefert beim Erwärmen mit

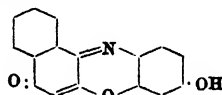
50%iger Natronlauge auf dem Wasserbad Anisalhippursäure (Bd. X, S. 956) (ERL., W.; D.). Gibt bei längerem Kochen mit etwas mehr als 3 Mol 10%iger Natronlauge 4-Methoxyphenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 956) (ERL., W.). Kocht man 2-Phenyl-4-anisal-oxazon-(5) mit 10%iger Natronlauge 5 Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff, säuert mit Eisessig an und oxydiert mit 10%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung, so erhält man 4-Methoxyphenylessigsäure (MAUTHNER, A. 370, 374).

2-Phenyl-4-[4-acetoxy-benzal]-oxazon-(5)  $C_{18}H_{15}O_4N =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \text{---} N$

$OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, STADLIN, A. 337, 286; HELLER, LAUTH, B. 53 [1919], 2297, 2298; ASAHINA, Bl. chem. Soc. Japan 5 [1930], 355, 363. — B. Beim Erhitzen eines innigen Gemisches aus 4-Oxy-benzaldehyd, Hippursäure und wasserfreiem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (ERL., HALSEY, A. 307, 139). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173° (ERL., HA.), 177,5° (A.). Sehr leicht löslich in heißem Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser, Ligroin, Benzol und Äther (ERL., HA.). Schwer löslich in kalter Natronlauge und Soda-Lösung. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbad [4-Oxy-benzal]-hippursäure (Bd. X, S. 956) (ERL., HA.). Gibt bei 5-stündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom, Ansäuern mit Eisessig und Oxydation mit 10%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung 4-Oxy-phenylessigsäure (MAUTHNER, A. 370, 372).

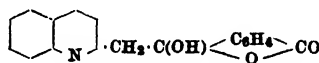
### k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$ .

1. 7-Oxy-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{18}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel, s. S. 133.



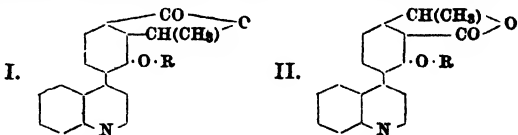
2. Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{18}H_{15}O_3N$ .

1.  $\omega$ -[3-Oxy-phthalidyl-(3)]-chinaldin, 3-Oxy-3-chinaldyl-phthalid  $C_{18}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit  $\omega$ -[Chinoly-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2), Bd. XXII, S. 322.



Eine weitere Verbindung  $C_{18}H_{15}O_3N$ , der vielleicht die Konstitution des 3-Oxy-3-chinaldyl-phthalids zukommt, s. Bd. XX, S. 390.

2. 4-[4(oder 7)-Oxy-3-methyl-phthalidyl-(5 oder 6)]-chinolin, 4(oder 7)-Oxy-3-methyl-5(oder 6)-[chinolyl-(4)]-phthalid, „Apocinenoxysäure-lacton“<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{15}O_3N$ , Formel I oder II (R = H). B. Beim Kochen von 4(oder 7)-Äthoxy-3-methyl-5(oder 6)-[chinolyl-(4)]-phthalid (s. u.) mit konz. Bromwasserstoffsäure (KÖNIGS, J. pr. [2] 61, 28). — Nadeln (aus 60—70%igem Alkohol). Sintert bei 260° und schmilzt bei ca. 274°.



Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und siedendem Wasser. Leicht löslich in kalter Natronlauge, Ammoniak und Soda-Lösung. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr auf 100° Homapocinchen (Bd. XXI, S. 146). Geht beim Kochen mit Natronlauge in (nicht näher beschriebene) „Apocinenoxysäure“ über.

4-[4(oder 7)-Äthoxy-3-methyl-phthalidyl-(5 oder 6)]-chinolin, 4(oder 7)-Äthoxy-3-methyl-5(oder 6)-[chinolyl-(4)]-phthalid<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{17}O_3N$ , Formel I oder II (R =  $C_2H_5$ ). B. Beim Kochen von Apocinchen-äthyläther (Bd. XXI, S. 148) oder von Äthyläther-apocinchenessigsäure (Bd. XXII, S. 249) mit Mangandioxyd und verd. Schwefelsäure (KÖNIGS, J. pr. [2] 61, 3, 24, 27, 28). — Kristalle (aus Methanol). F: 212—213°. Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Ligroin. Unlöslich in Soda-Lösung und Natronlauge. — Wird von Chromschwefelsäure nur langsam zu Cinchoninsäure (Bd. XXII, S. 74) oxydiert. Bei der Einw. von Brom in verd. Natronlauge entsteht 3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure (Bd. XXII, S. 273). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr auf 100° Homapocinchen (Bd. XXI,

<sup>1)</sup> Apocinchen, das das erste Ausgangsmaterial für obige Verbindung bildet, ist nach KENNER, STATHAM, Soc. 1935, 299 als 4-[6-Oxy-3,4-diäthyl-phenyl]-chinolin aufzufassen.

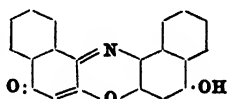
S. 146). Beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure erhält man 4(oder 7)-Oxy-3-methyl-5(oder 6)-[chinolyl-(4)]-phthalid (S. 297). Liefert beim Kochen mit alkoh. Alkalilauge nicht näher beschriebene, in Wasser leicht lösliche Salze der Äthyläther-oxyapocinchonsäure. Gibt mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure gut kristallisierende Salze.

### l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$ .

5-Oxo-3-phenyl-4-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-isoxazolon-(5)  $C_{25}H_{13}O_3N$  =  $HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CH:C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$ . B. Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 3-Phenyl-isoxazolon-(5)

in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin (Wahl, Meyer, C. r. 146, 639; Bl. [4] 3, 954). — Hellgelbe Nadeln. F: 223° (Zers.). Löst sich in Alkalilauge mit weinroter Farbe, die in der Wärme verschwindet. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

### m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$ .

7-Oxy-3,4;5,6-dibenzo-phenoxazon-(2)   $C_{20}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel, s. S. 133.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$ .

4,5-Dioxo-3-oxymethyl-isoxazolin  $C_4H_5O_4N$  =  $\begin{smallmatrix} OC-C \cdot CH_3 \cdot OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$

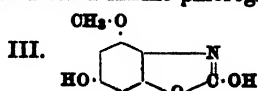
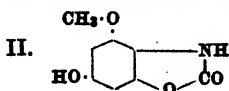
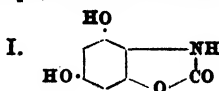
5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-oxymethyl-isoxazolin bzw. 4-Benzolazo-5-oxy-3-oxymethyl-isoxazol (4-Benzolazo-3-oxymethyl-isoxazolon-(5))  $C_{10}H_9O_4N_3$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot CH_3 \cdot OH \\ OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot CH_3 \cdot OH \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw. weitere desmoptrope

Form. B. Beim Aufkochen von  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (Bd. XV, S. 392) mit 30%iger Essigsäure (Wolff, Lüttringhaus, A. 312, 160). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 165° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Alkohol, Äther und Wasser. Löst sich in Soda-Lösung und Natronlauge unter Bildung neutral reagierender Salze und wird durch Kohlendioxyd oder Salzsäure wieder unverändert gefällt. Läßt sich in kalter alkoholischer Lösung mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein scharf titrieren. — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit etwas Kaliumdichromat eine blaue Färbung. —  $AgC_{10}H_9O_4N_3$ . Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_4N$ .

1. 4,6-Dioxy-2-oxo-benzoxazolin, 4,6-Dioxy-benzoxazolon  $C_7H_5O_4N$ , Formel I.

6-Oxy-4-methoxy-benzoxazolon bzw. 2,6-Dioxy-4-methoxy-benzoxazol  $C_8H_7O_4N$ , Formel II bzw. III. B. Beim Erhitzen von salzsäurem 2-Amino-phloroglucin-

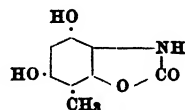


1-methyläther mit Harnstoff auf 205° bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung (POLLAK, GANS, *M.* 23, 954). — Krystalle (aus verd. Alkohol), die sich beim Erwärmen allmählich zersetzen, ohne zu schmelzen; bei 242° ist die Zersetzung vollständig.

**4.6-Dimethoxy-benzoxazolon** bzw. **2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoxazol**  $C_8H_8O_4N=$   $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot OH$ . *B.* Bei allmählichem Erwärmen eines Gemisches aus salzsaurem 2-Amino-phloroglucin-1.5-dimethyläther und Harnstoff bis auf 185° (WEIDEL, POLLAK, *M.* 21, 31). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 210—211° (unkorr.).

**4.6-Diäthoxy-benzoxazolon** bzw. **2-Oxy-4.6-diäthoxy-benzoxazol**  $C_{11}H_{12}O_4N=$   $(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$  bzw.  $(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-phloroglucin-1.5-diäthyläther mit Harnstoff, zuletzt auf 170—185° (WEIDEL, POLLAK, *M.* 18, 364). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 192—195° (unkorr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Wasser.

**2. 4.6-Dioxy-2-oxo-7-methyl-benzoxazolin, 4.6-Dioxy-7-methyl-benzoxazolon**  $C_8H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

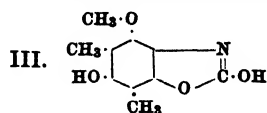
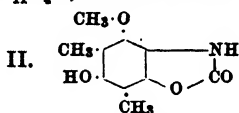
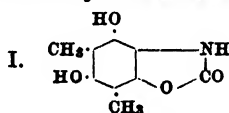


**4.6-Dimethoxy-7-methyl-benzoxazolon** bzw. **2-Oxy-4.6-dimethoxy-7-methyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}O_4N=$

$(CH_3 \cdot O)_2(C_6H_4)CH_3 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)_2(C_6H_4)CH_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot OH$ . *B.* Bei allmählichem Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-2-methyl-phloroglucin-1.5-dimethyläther mit Harnstoff bis auf etwa 180° (POLLAK, SOLOMONICA, *M.* 22, 1008). — Hellgraue Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 188—189° (unkorr.).

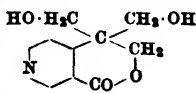
**3. 4.6-Dioxy-2-oxo-5.7-dimethyl-benzoxazolin, 4.6-Dioxy-5.7-dimethyl-benzoxazolon**  $C_9H_9O_4N$ , Formel I.

**6-Oxy-4-methoxy-5.7-dimethyl-benzoxazolon** bzw. **2.6-Dioxy-4-methoxy-5.7-dimethyl-benzoxazol**  $C_{10}H_{11}O_4N$ , Formel II bzw. III. *B.* Bei allmählichem Er-



hitzen von salzsaurem 5-Amino-2.4-dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol mit Harnstoff bis auf 180° (BOSSE, *M.* 21, 1030). — Rötliche Schuppen (aus verd. Alkohol). *F.*: 253—254° (unkorr.).

**4. 2'-Oxo-5'5'-bis-oxymethyl-5'6'-dihydro-[(1.2-pyran)-3'4':3.4-pyridin]<sup>1)</sup>, Lacton der 4-[β.β'.β''-Trioxy-tert.-butyl]-nicotinsäure**  $C_{10}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (KOENIGS, *B.* 34, 4337). — Nadeln (aus Essigester). *F.*: 148°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat und sodaalkalischer Lösung sowie mit Chromschwefelsäure, mit Silberoxyd + Wasser oder besonders glatt mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) Cinchomeronsäure. —  $2C_{10}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Tafeln (aus salzsaurer Lösung). *F.*: 230° (Zers.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln oder Schuppen. *F.*: ca. 204° (Zers.).



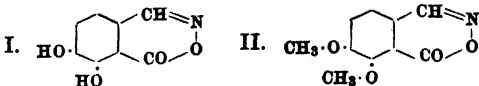
**Monoacetylderivat**  $C_{13}H_{13}O_5N=NC_6H_5O_2(CH_3 \cdot OH) \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen des rohen Lactons der 4-[β.β'.β''-trioxy-tert.-butyl]-nicotinsäure mit Essigsäureanhydrid (KOENIGS, *B.* 34, 4338). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 153—154°. Unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, Benzol und Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad das Lacton der 4-[β.β'.β''-trioxy-tert.-butyl]-nicotinsäure. Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Barytwasser, Einleiten von Kohlendioxyd und Eindampfen des Filtrats.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

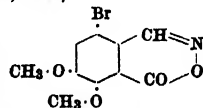


c) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-11}O_4N$ .1. 3',4'-Dioxy-6-oxo-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>  $C_8H_5O_4N$ , Formel I.

3',4'-Dimethoxy-6-oxo-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)], Anhydroopiansäure-oxim  $C_{10}H_7O_4N$ , Formel II. B. Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Opiansäure (Bd. X, S. 990) oder ihren Äthylester (LIEBERMANN, B. 19, 2923) oder Methyl-ester (WEGSCHEIDER, M. 17, 118) in kalter alkoholisch-wässriger Lösung. Beim Kochen von Opiansäureoxim mit Wasser (PERKIN, Soc. 57, 1072). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 114–115° unter Umlagerung in Hemipinimid (Bd. XXI, S. 627) (L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1152,3 kcal/Mol (STOHMANN, B. 25, 89; Ph. Ch. 10, 419), 1149,7 kcal/Mol (ROTH, Z. El. Ch. 16 [1910], 660), 1149,5 ± 0,5 kcal/Mol (KANGRO, GRAU, Ph. Ch., BODENSTEIN-Festband [1931], 91). Leicht löslich in Chloroform (W.), in kaltem Aceton oder Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und siedendem Wasser (L.). Die alkoh. Lösung fluoresciert nicht (L.). Kaum löslich in Ammoniak (L.). Wird aus der Lösung in verd. Alkalilauge oder Barytwasser bei Säure-zusatz nicht gefällt (L.). — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser saures hemipinsäures Ammonium (Bd. X, S. 545) (L.). Liefert beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Hemipinimid (L.). Beim Kochen mit Kali-lauge erhält man Hemipinsäure (Bd. X, S. 543) (GOLDSCHMIEDT, M. 9, 766).



6'-Brom-3',4'-dimethoxy-6-oxo-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)], Anhydrobromopiansäureoxim  $C_{10}H_5BrO_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei kurzem Erwärmen von Bromopiansäure (Bd. X, S. 995) mit salzsaurem Hydroxylamin in 80 gew.-%igem Alkohol auf dem Wasserbad (TUST, B. 25, 1998). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 163–165°, wird dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 220° (Schmelzpunkt des [6-Brom-hemipinsäure]-imids, Bd. XXI, S. 628). Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen in alkoh. Lösung [6-Brom-hemipinsäure]-imid.

2. 4-Oxo-3-[3,4-dioxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[3,4-Dioxy-phenyl]-isoxazolon-(4)  $C_8H_7O_4N$  =  $\begin{matrix} \text{OC} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{N} \end{matrix}$ 

3-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim  $C_{11}H_{11}O_4N_2$  =  $\begin{matrix} \text{HO} - \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{N} \end{matrix}$  ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-3-[3,4-dimethoxy-phenyl]-isoxazol, Syst. No. 4391.

3. 5-Oxy-3,4-dioxo-5-p-tolyl-isoxazolidin  $C_{10}H_9O_4N$  =  $\begin{matrix} \text{OC} - \text{CO} \\ | \\ (\text{HO})(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \text{C} - \text{O} - \text{NH} \end{matrix}$ 

5-Methoxy-3-p-tolylimino-4-oximino-5-p-tolyl-isoxazolidin bzw. 5-Methoxy-4-oximino-3-p-toluidino-5-p-tolyl-isoxazolin  $C_{13}H_{13}O_4N_2$  =  $\begin{matrix} \text{HO} - \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2 \cdot \text{O})(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \text{C} - \text{O} - \text{NH} \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} (\text{CH}_2 \cdot \text{O})(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \text{C} - \text{O} - \text{N} \\ | \\ \text{HO} - \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$   
Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 300. — B. Beim Erwärmen von 4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazolon-(3)-p-tolylimid (S. 209) mit Natriummethylat-Lösung auf 30° (BÖSEKEN, R. 16, 333). — Kristalle.

d) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-13}O_4N$ .1. Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{10}H_7O_4N$ .1. 2,4-Dioxo-5-salicylal-oxazolidin  $C_{10}H_7O_4N$  =  $\begin{matrix} \text{OC} - \text{NH} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} - \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$ 

2,4-Dioxo-5-salicylal-thiazolidin  $C_{10}H_7O_4NS$  =  $\begin{matrix} \text{OC} - \text{NH} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} - \text{S} - \text{CO} \end{matrix}$  B. Beim Aufbewahren einer Lösung von 2,4-Dioxo-thiazolidin und Salicylaldehyd in wässrig-alkoho-

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

lischer Natronlauge (ZIPSER, *M.* 23, 964). Beim Kochen von 4-Oxo-2-imino-5-salicylal-thiazolidin (s. u.) mit konz. Salzsäure (Z.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

Monoacetylderivat  $C_{12}H_9O_4NS = C_{10}H_7O_3NS(CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Kochen von 2.4-Dioxo-5-salicylal-thiazolidin mit Essigsäureanhydrid (ZIPSER, *M.* 23, 966). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in heißem Wasser und Benzol.

**4-Oxo-2-imino-5-salicylal-thiazolidin, 5-Salicylal-pseudothiohydantoin**  

$$C_{10}H_8O_2N_2S = \begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot C : NH \end{array}$$
 bezw. desmotrope Formen. B. Aus Pseudothiohydantoin (S. 233) und Salicylaldehyd in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ZIPSER, *M.* 23, 963). — Warzen (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.4-Dioxo-5-salicylal-thiazolidin (S. 300).

Monoacetylderivat  $C_{12}H_{10}O_3N_2S = C_{10}H_7O_3N_2S(CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Kochen von 5-Salicylal-pseudothiohydantoin mit Essigsäureanhydrid (ZIPSER, *M.* 23, 964). — Hellgelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 223—228° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzol und Aceton, fast unlöslich in warmem Wasser und Äther.

**3-Phenyl-2.4-dioxo-5-salicylal-thiazolidin**  $C_{16}H_{11}O_3NS =$   

$$OC-N \cdot C_6H_5$$
  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CO$  B. Aus 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin und Salicylaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* 95, 120). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239°.

**3.N<sup>2</sup>-Diphenyl-5-salicylal-pseudothiohydantoin**  $C_{22}H_{16}O_2N_2S =$   

$$OC-N \cdot C_6H_5$$
  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5$  B. Aus 3.N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin (S. 239) und Salicylaldehyd in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 24, 516). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 230—235°. Sehr schwer löslich in Petroläther, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme.

**4-Oxo-2-thion-5-salicylal-thiazolidin, 5-Salicylal-rhodanin**  $C_{10}H_7O_2NS_2 =$   

$$OC-NH$$
  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$  B. Aus Rhodanin (S. 242) und Salicylaldehyd beim Aufbewahren in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ZIPSER, *M.* 23, 960) oder beim Erwärmen mit Alkohol + konz. Schwefelsäure oder mit Alkohol + Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (Z.; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 38, 39; *G.* 36 II, 136). — Rotgelbe, metallisch glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). (Z.), 218—219° (Zers.). (B.). Leicht löslich in Alkohol, Isoamylalkohol, Essigester, Äther und Aceton, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin (Z.; B.). Leicht löslich in Essigsäure (B.). Löst sich in Alkalien mit dunkelrotbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt (Z.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Barytwasser, Kalilauge oder Salzsäure unter Abspaltung von Rhodanwasserstoffsäure (Z.). Monoacetylderivat  $C_{12}H_9O_2NS_2 = C_{10}H_7O_2NS_2(CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Kochen von 5-Salicylal-rhodanin mit Essigsäureanhydrid (ZIPSER, *M.* 23, 962). — Goldgelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 168°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser.

**3-Äthyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{12}H_{11}O_2NS_2 =$   

$$OC-N \cdot C_2H_5$$
  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$  B. Beim Kochen von N-Äthyl-rhodanin mit Salicylaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 174). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton sowie in warmem Eisessig und Äther.

**3-Isohexyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{16}H_{19}O_2NS_2 =$   

$$OC-N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$$
  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$  B. Beim Kochen von N-Isohexyl-rhodanin mit Salicylaldehyd in Eisessig (KALUZA, *M.* 30, 715). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther, am schwersten in Eisessig. Die Lösungen in alkoh. Natronlauge und Ammoniak sind blutrot.

**3-Allyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{12}H_{11}O_2NS_2 =$   

$$OC-N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$$
  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$  B. Durch Kondensation von N-Allyl-rhodanin mit Salicylaldehyd in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 24, 508). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179°

(unkorr.). Löslich in Äther, Aceton und warmem Alkohol. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien mit roter Farbe und aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar.

**3-Phenyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{16}H_{11}O_2NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Aus N-Phenyl-rhodanin und Salicylaldehyd durch Erhitzen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme, schwer in Äther. Löslich in Alkalien mit roter Farbe und durch Säuren unverändert fällbar.

**3-Phenyl-5-[3-acetoxy-benzal]-rhodanin**  $C_{18}H_{13}O_4NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-rhodanin und Salicylaldehyd mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 25, 165). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

**3-o-Tolyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}O_2NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Aus N-o-Tolyl-rhodanin und Salicylaldehyd beim Erhitzen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1193). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und besonders in Aceton in der Wärme, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Ammoniak ist rot. Löst sich in Natronlauge nur langsam mit roter Farbe unter gleichzeitiger Zersetzung.

**3-m-Tolyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}O_2NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von N-m-Tolyl-rhodanin mit Salicylaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 26, 402). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich bei 190° rötlich und schmilzt bei 220°. Sehr leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwerer in Chloroform und Äther. Löst sich in alkoholhaltiger Natronlauge mit karmoisinroter Farbe und wird auf Säurezusatz unverändert gefällt.

**3-m-Tolyl-5-[3-acetoxy-benzal]-rhodanin**  $C_{19}H_{15}O_4NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von N-m-Tolyl-rhodanin mit Salicylaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (ANDREASCH, *M.* 29, 403). — Hellgraue Schuppen. F: 231°.

**3-p-Tolyl-5-salicylal-rhodanin**  $C_{17}H_{13}O_2NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von N-p-Tolyl-rhodanin mit Salicylaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1196). — Gelbe Nadeln. F: 198°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. Löslich in Ammoniak mit roter Farbe. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilauge, wahrscheinlich unter Bildung von p-Tolyl-senföl und (nicht isolierter)  $\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-acrylsäure.

**3-Anilino-5-salicylal-rhodanin**  $C_{16}H_{11}O_2N_2S_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von N-Anilino-rhodanin mit Salicylaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 27, 1216). — Gelbe Nadeln. F: 170–173°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

2. **2,4-Dioxo-5-[3-oxy-benzal]-oxazolidin**  $C_{10}H_7O_4N =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

**4-Oxo-2-thion-5-[3-oxy-benzal]-thiasolidin, 5-[3-Oxy-benzal]-rhodanin**  $C_{10}H_7O_2NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von Rhodanin mit 3-Oxybenzaldehyd in Alkohol + konz. Schwefelsäure oder Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 40; *G.* 36 II, 136). — Grüngelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 244–245°. Leicht löslich in Alkohol, Isoamylalkohol, Essigester und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Essigsäure.

3. **2,4-Dioxo-5-[4-oxy-benzal]-oxazolidin**  $C_{10}H_7O_4N =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

**4-Oxo-2-thion-5-[4-oxy-benzal]-thiasolidin, 5-[4-Oxy-benzal]-rhodanin**  $C_{10}H_7O_2NS_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAR-

GELLINI, R. A. L. [5] 15 I, 40; G. 36 II, 136). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 260° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Isoamylalkohol, Essigester, Äther und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Essigsäure.

5-Anisal-rhodanin  $C_{11}H_9O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus Rhodanin und Anisaldehyd beim Aufbewahren in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 515) oder beim Erwärmen in Alkohol + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BARGELLINI, R. A. L. [5] 15 I, 40; G. 36 II, 137). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 230—242° (Zers.) (B.; vgl. A., M. 27, 1219 Anm. 1). Löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin (B.). Löslich in Essigsäure (B.).

3-Methyl-5-anisal-rhodanin  $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Bei kurzem Erhitzen von N-Methyl-rhodanin mit Anisaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 170). — Goldgelbe Nadeln. F: 181°. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Äther.

3-Äthyl-5-anisal-rhodanin  $C_{13}H_{13}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von N-Äthyl-rhodanin mit Anisaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 25, 175). — Gelbe Nadeln. F: 143°. Leicht löslich in Aceton, Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig.

3-Isohexyl-5-anisal-rhodanin  $C_{17}H_{21}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Beim Kochen von N-Isohexyl-rhodanin mit Anisaldehyd in Eisessig (KALUZA, M. 30, 716). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr schwer in Eisessig und Petroläther.

3-Allyl-5-anisal-rhodanin  $C_{14}H_{15}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus N-Allyl-rhodanin und Anisaldehyd beim Aufbewahren in wäbrig-alkoholischer Natronlauge oder beim Kochen in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 510). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge.

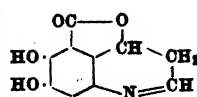
3-Phenyl-5-anisal-rhodanin  $C_{17}H_{13}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Beim Kochen von N-Phenyl-rhodanin und Anisaldehyd in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (ANDREASCH, ZIPSER, M. 24, 509). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol.

3-o-Tolyl-5-anisal-rhodanin  $C_{18}H_{15}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Aus N-o-Tolyl-rhodanin und Anisaldehyd beim Erhitzen in Eisessig (STUCHETZ, M. 26, 1210). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 208—212°. Löslich in heißem Aceton, schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

3-p-Tolyl-5-anisal-rhodanin  $C_{18}H_{15}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (STUCHETZ, M. 26, 1213). — Grünlichgelbes Krystallpulver. F: 170°.

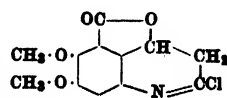
3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-anisal-rhodanin  $C_{20}H_{21}O_2NS_2 = \begin{array}{c} \text{OC—N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Man vermischt Pseudocumidin mit Schwefelkohlenstoff und alkoholisch-wäbrigem Ammoniak unter Kühlung, behandelt das entstandene [2.4.5-trimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsäure Ammonium mit Chloressigester in Alkohol und kocht das (nicht näher beschriebene) N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-rhodanin mit Anisaldehyd in Eisessig (KALUZA, M. 30, 708). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Petroläther und Eisessig.

4. **Lacton der 4.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5)**  $C_{10}H_8O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der 2-Chlor-4-oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 120° (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). — Krystalle (aus Alkohol oder viel Wasser). *F.*: 220° (Zers.).



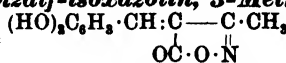
**Lacton der 2-Chlor-4-oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5)**  $C_{12}H_{10}O_4NCl$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Beim Erhitzen des Lactons der 4-Oxy-6.7-dimethoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 165–170° (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd bei 218°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 120° die vorangehende Verbindung. Beim Kochen mit Barytwasser erhält man das Bariumsalz der 2-Chlor-4-oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) (*Bd.* XXII, S. 271).

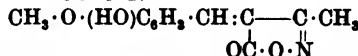


## 2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_4N$ .

1. **5-Oxo-3-methyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-Methyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)**  $C_{11}H_9O_4N$  =

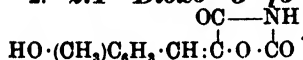


**3-Methyl-4-vanillal-isoxazolon-(5)**  $C_{12}H_{11}O_4N$  =



*B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Vanillal-acetessigsäure-äthylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf 80° (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* 37, 4477). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 220°. Leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Wasser. Löslich in Alkalien; beim Ansäuern der alkal. Lösung wieder unverändert fällbar.

2. **2.4-Dioxo-5-[6-oxy-3-methyl-benzal]-oxazolidin**  $C_{11}H_9O_4N$  =

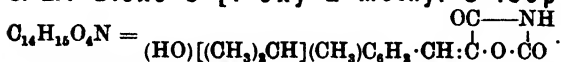


**4-Oxo-2-thion-5-[6-oxy-3-methyl-benzal]-thiazolidin, 5-[6-Oxy-3-methyl-benzal]-rhodanin**  $C_{11}H_9O_2NS_2$  =

$$HO \cdot (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH : \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ OC - NH \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot S \cdot CS \end{array}$$

*B.* Beim Erhitzen von Rhodanin mit 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in Alkohol + konz. Schwefelsäure oder Salzsäure (*D.*: 1,19) auf dem Wasserbad (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 41; *G.* 36 II, 137). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 217–218° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Essigsäure.

3. **2.4-Dioxo-5-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzal]-oxazolidin**  $C_{14}H_{15}O_4N$  =

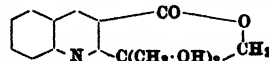


**4-Oxo-2-thion-5-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzal]-thiazolidin, 5-[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzal]-rhodanin**  $C_{14}H_{15}O_2NS_2$  =

$(HO)[(CH_3)_2CH](CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH : \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ OC - NH \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot S \cdot CS \end{array}$  *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 184; *G.* 36 II, 138). — Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 220–221°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Essigsäure.

## e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$ .

**2'-Oxo-5'5'-bis-oxymethyl-5'6'-dihydro-[(1.2-pyrano)-4'3':2.3-chinolin]<sup>1)</sup>, Lacton der  $\omega,\omega,\omega$ -Tris-oxymethyl-chinaldin-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinaldin-carbonsäure-(3) oder ihrem Äthylester mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KOENIGS, STOCKHAUSEN,

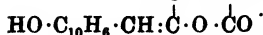


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. *Bd.* XVII, S. 1–3.

*B.* 84, 4333). — Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei  $95^\circ$  und schmilzt bei  $167\text{--}168^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser. Die Lösung in Wasser reagiert auf Lackmus neutral. Unlöslich in kalter, löslich in siedender Soda-Lösung; scheidet sich beim Erkalten der Lösung unverändert ab. Leicht löslich in kalter überschüssiger Natronlauge oder Barytwasser unter Aufspaltung zur entsprechenden Oxyssäure. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Chinolin-dicarbonsäure-(2.3). — Hydrochlorid. Nadeln (aus wenig Wasser oder aus Alkohol + Äther). F:  $189\text{--}191^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F:  $209\text{--}210^\circ$  (Zers.). —  $2\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rote Krystalle (aus stark verd. Salzsäure). Färbt sich bei  $180^\circ$  dunkel, sintert bei  $210\text{--}214^\circ$  und schmilzt unter Zersetzung bei  $216\text{--}217^\circ$ . — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus wenig Wasser). F:  $142\text{--}143^\circ$ .

### f) Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-19}\text{O}_4\text{N}$ .

**2.4-Dioxo-5-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolidin**  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} =$   
 $\text{OC—NH}$

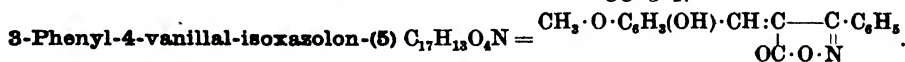


**4-Oxo-2-thion-5-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-thiasolidin, 5-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-rhodanin**  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}_2 =$   
 $\text{OC—NH}$   
 $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{S}\cdot\text{CS}$ . *B.* Aus Rhodanin und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) bei Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 185; *G.* 36 II, 142). — Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich von  $210^\circ$  an dunkel, ist bei  $220^\circ$  geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

### g) Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-21}\text{O}_4\text{N}$ .

**Oxy-oxo-Verbindungen  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ .**

**1. 5-Oxo-3-phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} =$   
 $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$



*B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und Vanillin in siedendem Alkohol (WAHL, MEYER, *C. r.* 146, 639; *Bl.* [4] 3, 954). — Goldgelbe Nadeln. F:  $213^\circ$ . Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalilauge mit roter Farbe; die alkal. Lösungen werden in der Hitze farblos.

**2. 5-Oxo-2-phenyl-4-[2.5-dioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[2.5-dioxy-benzal]-oxazolon-(5)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} =$   
 $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$

**2-Phenyl-4-[2.5-diacetoxy-benzal]-oxasolon-(5)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} =$   
 $(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$

*B.* Beim Erhitzen von Gentisinaldehyd und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (NEUBAUER, FLATOW, *H.* 52, 383; vgl. ERLÉNMEYER, *A.* 337, 267). — Prismen (aus Eisessig). F:  $190^\circ$  (N., F.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge im Wasserstoffstrom 6-Oxy-2.3-dioxo-chroman (Bd. XVIII, S. 101) (N., F.).

**3. 5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-oxazolon-(5)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} =$   
 $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$

**2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-benzal]-oxasolon-(5), 2-Phenyl-4-veratral-oxasolon-(5)**  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} =$   
 $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$

*B.* Beim Erhitzen von Hippursäure und Veratrumaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KROPP,

DECKER, B. 48, 1184). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 152° (korrigiert). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Wasser. — Geht beim Kochen mit 2%iger Soda-Lösung in Veratralhippursäure (Bd. X, S. 1000), beim Kochen mit Methanol und nachfolgenden Behandeln mit Soda in Veratralhippursäuremethylester über. Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge 3,4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

**2-Phenyl-4-[8-methoxy-4-acetoxy-benzal]-oxasolon-(5)**  $C_{18}H_{15}O_5N$  =  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_4 \cdot CH : C \equiv N$

$OC \cdot O \cdot \overset{O}{\parallel} C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Vanillin und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° (MAUTHNER, A. 370, 372; vgl. ERLENMEYER, A. 337, 267). — Kristalle (aus Alkohol). F: 194–195° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (M.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge im Wasserstoffstrom und nachfolgenden Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig 4-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (M.).

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$ .

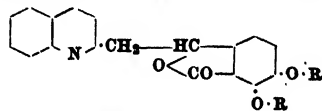
1. 4'-Oxy-9'.10'-dioxo-2-methyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-2'.3':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, 4'-Oxy-2-methyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, 7-Oxy-2-methyl-5.6-phthalyl-benzoxazol  $C_{18}H_{13}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R=H).

4'-Acetoxy-2-methyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, 7-Acetoxy-2-methyl-5.6-phthalyl-benzoxazol  $C_{18}H_{11}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R = CO·CH<sub>3</sub>). B. Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Acetanhydrid auf 180° (ROEMER, B. 18, 1666). — Gelbbraune Kristalle (aus Acetanhydrid), hellgelbe Blättchen (durch Sublimation). F: 238–240°. — Gibt beim Kochen mit starker Salzsäure 3-Amino-alizarin. Wird durch siedende 50%ige Essigsäure in 3-Acetamino-2-oxy-1-acetoxy-anthrachinon übergeführt.



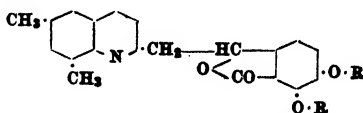
2. 2-[6.7-Dioxy-phthalidyl-(3)-methyl]-chinolin,  $\omega$ -[6.7-Dioxy-phthalidyl-(3)]-chinaldin, 6.7-Dioxy-3-chinaldyl-phthalid  $C_{18}H_{13}O_4N$ , s. untenstehende Formel (R=H).

$\omega$ -[6.7-Dimethoxy-phthalidyl-(3)]-chinaldin, 6.7-Dimethoxy-3-chinaldyl-phthalid, „Opianyl-chinaldin“  $C_{20}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). B. Bei längerem Erhitzen von Opiansäure und Chinaldin mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (M. NENCKI, B. 27, 1977; vgl. K. NENCKI, B. 29, 188). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt der wasserhaltigen Substanz: 103°, der wasserfreien Substanz: 174–175° (M. N.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser (M. N.). Leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen (M. N.); löst sich bei längerem Kochen mit 30%iger Kalilauge und wird beim Ansäuern wieder gefällt (K. N.). —  $C_{20}H_{17}O_4N + HCl$  (bei 105°). Gelbe Nadeln (M. N.). —  $2C_{20}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelb, amorph (M. N.). —  $2C_{20}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + aq$ . Kristallinisch (M. N.).



3. 6.8-Dimethyl-2-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)-methyl]-chinolin  $C_{20}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel (R=H).

6.8-Dimethyl-2-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)-methyl]-chinolin, „Opianyl-dimethyl-chinaldin“  $C_{22}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). B. Beim Erhitzen von 2.6.8-Tri-methyl-chinolin mit Opiansäure und etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbad (K. NENCKI, B. 29, 189). — Nadeln. F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sowie in Säuren. —  $2C_{22}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Kristalle.

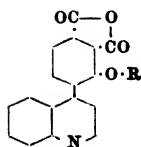


<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

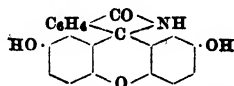
i) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-25} O_4 N$ .

**3-Oxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure-anhydrid**  $C_{17} H_9 O_4 N$ , s. nebenstehende Formel ( $R=H$ ).

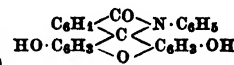
**3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure-anhydrid**<sup>1)</sup>  $C_{19} H_{13} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = C_2 H_5$ ). B. Durch Erwärmen von 3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure (Bd. XXII, S. 273) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (KOENIGS, *J. pr.* [2] 61, 31). — Nadeln (aus Essigester). F: 210° bis 211°. — Geht beim Kochen mit Soda-Lösung wieder in 3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure über. Gibt beim Schmelzen mit Resorcin einen fluoresceinähnlichen Farbstoff.

k) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-27} O_4 N$ .1. Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{20} H_{13} O_4 N$ .

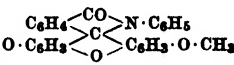
1. **Lactam der 2-[9-Amino-2.7-dioxy-xanthyl]-benzoesäure**, „Hydrochinonphthaleinimid“  $C_{20} H_{13} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Hydrochinonphthalein (Bd. XIX, S. 219) mit konzentriertem wässrigem Ammoniak (R. MEYER, H. MEYER, *B.* 28, 2961). — Farblose Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 310°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalilauge, durch Säuren unverändert färbbar. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.



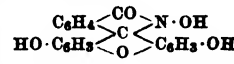
**Lactam der 2-[9-Anilino-2.7-dioxy-xanthyl]-benzoesäure**, „Hydrochinonphthaleinanilid“  $C_{22} H_{17} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei mehrstündigem Kochen von Hydrochinonphthalein mit Anilin und Anilin-hydrochlorid (R. MEYER, SPENGLER, *B.* 36, 2960). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 305°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in Alkalilauge.



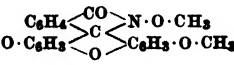
**Lactam der 2-[9-Anilino-2.7-dimethoxy-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{24} H_{21} O_6 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Hydrochinonphthaleinanilid mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (R. MEYER, SPENGLER, *B.* 36, 2960). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 183°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure auf 180° Hydrochinonphthalein-dimethyläther (Bd. XIX, S. 220).



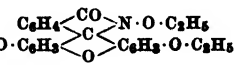
**Anhydro-[2-(9-hydroxylamino-2.7-dioxy-xanthyl)-benzoesäure]**, „Hydrochinonphthalein- $\alpha$ -oxim“  $C_{20} H_{13} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben dem  $\beta$ -Oxim und dem  $\gamma$ -Oxim des Hydrochinonphthaleins (Bd. XIX, S. 221) bei kurzem Erwärmen von Hydrochinonphthalein mit Hydroxylamin-hydrochlorid, Natronlauge und etwas Alkohol (R. MEYER, SPENGLER, *B.* 36, 2961). — Farblose Blättchen (aus Essigsäure oder aus verd. Alkohol). F: 268–269° (M., Sp.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalilauge (M., Sp.). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydrochinonphthalein (M., Sp.). Bleibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge auf dem Wasserbad unverändert (M., KISSIN, *B.* 42, 2834). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (M., Sp.).



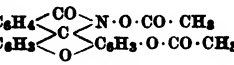
**Trimethyläther**  $C_{22} H_{19} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Hydrochinonphthalein- $\alpha$ -oxim mit Dimethylsulfat und Natronlauge (R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2834). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123–124°.



**Triäthyläther**  $C_{26} H_{25} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Hydrochinonphthalein- $\alpha$ -oxim mit Äthyljodid und wässrig-alkoholischer Natronlauge (R. MEYER, SPENGLER, *B.* 36, 2962). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 158–159°.



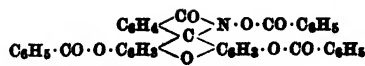
**Triacetylderivat**  $C_{28} H_{21} O_8 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Hydrochinonphthalein- $\alpha$ -oxim mit Acetanhydrid und Natriumacetat (R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2834). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°.



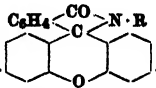
<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. indemen Bd. XXII, S. 244 Anm. 1.



**Tribensoylderivat**  $C_{41}H_{26}O_8N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von Hydrochinonphthalein- $\alpha$ -oxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2334). — Nadeln (aus Aceton). *F.*: 226—227°. Sehr schwer löslich.



**2. Lactam der 2-[9-Amino-3,6-dioxy-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{20}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**Lactam der 2-[9-Anilino-3,6-dioxy-xanthyl]-benzoesäure**, HO··OH, „Fluoresceinanilid“  $C_{20}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = C_6H_5$ ). *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Fluorescein mit 4 Tln. Anilin und 2 Tln. Anilin-hydrochlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2236). — Farblose Blättchen oder Tafeln (aus Essigester). Färbt sich oberhalb 200° rot und gibt ein rötliches Sublimat (F., H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig (F., H.). Die Lösung in Natronlauge ist farblos und zeigt keine Fluoreszenz (R. MEYER, LANGE, *B.* 40, 1461). — Wird beim Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge nicht reduziert (M., L.). Bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Fluorescein und Anilin (F., H.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert schwach grün (F., H.; M., L.).

**Lactam der 2-[9-Anilino-3-oxy-6-methoxy-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{21}H_{15}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von lactoidem Fluorescein-monomethyläther (Bd. XIX, S. 225) mit 4 Tln. Anilin und 2 Tln. Anilin-hydrochlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 397). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: ca. 280°. Löslich in Alkalien ohne Färbung und Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

**Lactam der 2-[9-Anilino-3,6-dimethoxy-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{23}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Kochen von Fluoresceinanilid mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2237). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 207—208° (F., H.; R. MEYER, LANGE, *B.* 40, 1461). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° Anilin und lactoiden Fluorescein-dimethyläther (Bd. XIX, S. 225) (F., H., *B.* 27, 2791).

**Lactam der 2-[9-Anilino-3,6-diäthoxy-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{25}H_{19}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Fluoresceinanilid mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* 27, 2791). — Alkoholhaltige Prismen (aus Alkohol). *F.*: 179° bis 180° (R. MEYER, LANGE, *B.* 40, 1461). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 160° Anilin und lactoiden Fluorescein-diäthyläther (Bd. XIX, S. 226) (F., H.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluoreszenz (F., H.).

**Anhydro-[2-(9-phenylhydrazino-3,6-dioxy-xanthyl)-benzoesäure]**, „Fluoresceinphenylhydrazid“  $C_{28}H_{18}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Fluorescein mit Phenylhydrazin bis zum gelinden Sieden (GATTERMANN, *B.* 32, 1133). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schwer löslich in kaltem Äther, leichter in Alkohol und Eisessig. — Die Lösungen in Alkalien sind farblos und fluorescieren. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck Fluoresceinhydrochlorid.

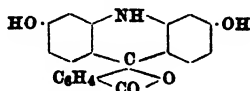
**Anhydro-[2-(9-phenylhydrazino-3,6-dimethoxy-xanthyl)-benzoesäure]**  $C_{30}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Fluoresceinphenylhydrazid mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 32, 1134). — Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: 227—228°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck lactoiden Fluorescein-dimethyläther (Bd. XIX, S. 225).

**Anhydro-[2-(9-phenylhydrazino-3,6-diäthoxy-xanthyl)-benzoesäure]**  $C_{32}H_{22}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GATTERMANN, *B.* 32, 1134). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 247—248°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck lactoiden Fluorescein-diäthyläther.

3. **Lacton der 2-[3.6.9-Trioxo-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure**  
 $C_{20}H_{13}O_4N$ , Formel I.

Lacton der 2-[4.5-Dinitro-3.6.9-trioxy-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (P), „Dinitrofluoresceingelb“

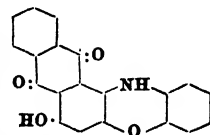
$C_{20}H_{11}O_6N_3$ , Formel II. B. Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von verd. Ammoniak auf 4.5-Dinitro-fluorescein (Bd. XIX, S. 232) in der Kälte (REVERDIN, B. 80, 332; Höchster Farb., D.R.P. 89400; *Frdd.* 4, 228). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (R.; H. F.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure eine gelbe, krystallinische Verbindung  $C_{22}H_{15}O_6N_3$  (R.). — Färbt Wolle gelb (R.; H. F.). — Ammoniumsalz. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (H. F.). —  $Na_2C_{20}H_9O_6N_3$ . Gelbrote Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit rot-gelber Farbe (R.).



1) **Oxy-oxo-Verbindungen**  $C_nH_{2n-20}O_4N$ .

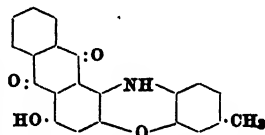
1. **2-Oxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':3.4-phenoxazin]<sup>1)</sup>, 2-Oxy-3.4-phthalyl-phenoxazin**

$C_{20}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4-Anilino-1.3-dioxy-anthrachinon mit Nitrobenzol und Eisenchlorür (BAYER & Co., D.R.P. 141575; C. 1903 I, 1382; *Frdd.* 7, 234). Beim Erhitzen von 1.2.4-Trioxo-anthrachinon mit Anilin, Quecksilberoxyd und Borsäure auf 160—200° (B. & Co., D.R.P. 153770; C. 1904 II, 752; *Frdd.* 7, 238) oder mit 2-Aminophenol und Borsäure in Alkohol auf 140° unter Druck (Höchster Farb., D.R.P. 156477; C. 1905 I, 481; *Frdd.* 8, 322). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Anilin oder Pyridin). Unlöslich in Wasser (H. F.), löslich in Anilin, Pyridin und Eisessig mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ -Gehalt) mit grün-blauer Farbe (B. & Co., D.R.P. 141575). Unlöslich in wäßr. Alkalilauge (H. F.). — Gibt eine Sulfonsäure, die ungebeizte Wolle blauviolett färbt (H. F.).



2. **2-Oxy-1'.4'-dioxo-7-methyl-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':3.4-phenoxazin]<sup>1)</sup>, 2-Oxy-7-methyl-3.4-phthalyl-phenoxazin**

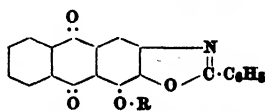
$C_{21}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-p-Toluidino-1.3-dioxy-anthrachinon mit Chromsäure in heißem Eisessig (BAYER & Co., D.R.P. 141575; C. 1903 I, 1382; *Frdd.* 7, 234). Aus 2-Brom-4-p-toluidino-1.3-dioxy-anthrachinon beim Erhitzen mit hochsiedendem Petroleum auf 200°, mit Natriumacetat auf 190° oder mit Natriumacetat und Eisessig auf Siedetemperatur (B. & Co., D.R.P. 153517; C. 1904 II, 752; *Frdd.* 7, 239). — Krystalle (aus Anilin). Löslich in Pyridin und Eisessig mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) mit grünblauer Farbe.



m) **Oxy-oxo-Verbindungen**  $C_nH_{2n-31}O_4N$ .

4'-Oxy-9'.10'-dioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-2'.3':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, 4'-Oxy-2-phenyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, 7-Oxy-2-phenyl-5.6-phthalyl-benzoxazol  $C_{21}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

4'-Benzoyloxy-2-phenyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, 7-Benzoyloxy-2-phenyl-5.6-phthalyl-benzoxazol  $C_{28}H_{18}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CO \cdot C_6H_5$ ). B. Beim Kochen von 3-Amino-alizarin mit Benzoylchlorid (ROEMER, B. 18, 1669). — Gelbe Nadeln (durch Sublimation). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° 3-Amino-alizarin. Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe in Lösung.

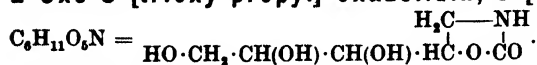


<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

### 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_5N$ .

##### 2-Oxo-5-[trioxy-propyl]-oxazolidin, 5-[Trioxy-propyl]-oxazolidon-(2)



2-Thion-5-[trioxy-propyl]-oxazolidin bzw. 2-Mercapto-5-[trioxy-propyl]- $\Delta^1$ -oxazolin, „Mercaptoarabinooxazolin“  $C_6H_{11}O_4NS$ , Formel I bzw. II. B. Aus

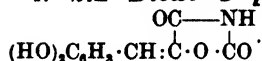


Arabinamin bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser im Rohr bei 100° (Roux, *C. r.* **136**, 1081; *A. ch.* [8] **1**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172,5°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Gibt eine in Wasser und kaltem Alkohol unlösliche Silberverbindung.

#### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_5N$ .

##### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_5N$ .

##### 1. 2,4-Dioxo-5-[3,4-dioxy-benzal]-oxazolidin $C_{10}H_7O_5N =$



4-Oxo-2-thion-5-vanillal-thiazolidin, 5-Vanillal-rhodanin  $C_{11}H_9O_5NS_2 =$   

$$\begin{array}{c} OC-NH \\ | \\ CH_3-O-C_6H_3(OH)-CH:\overset{\overset{OC}{|}}{\underset{\underset{S}{|}}{C}}-S-CS \end{array}$$
 B. Aus Rhodanin (S. 242) bei der Kondensation mit Vanillin in alkoh. Lösung in Gegenwart von konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 41; *G.* **36** II, 139). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 227—230°. Leicht löslich in Essigsäure, etwas schwerer in Alkohol, Essigester und Aceton, noch schwerer in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge erhält man eine bei ca. 160° schmelzende Substanz (vielleicht  $\alpha$ -Mercapto-ferulasäure).

##### 3-Methyl-5-vanillal-rhodanin $C_{11}H_{11}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} OC-N-CH_3 \\ | \\ CH_3-O-C_6H_3(OH)-CH:\overset{\overset{OC}{|}}{\underset{\underset{S}{|}}{C}}-S-CS \end{array}$$
 B. Aus N-Methyl-rhodanin (S. 243) bei Einw. von Vanillin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 171). — Orangegelbe Nadeln. F: 199°.

##### 3-Äthyl-5-vanillal-rhodanin $C_{13}H_{13}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} OC-N-C_2H_5 \\ | \\ CH_3-O-C_6H_3(OH)-CH:\overset{\overset{OC}{|}}{\underset{\underset{S}{|}}{C}}-S-CS \end{array}$$
 B. Aus N-Äthyl-rhodanin (S. 243) bei Einw. von Vanillin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 176). — Gelbe Nadeln. F: 140°. Löslich in Äther.

##### 3-Allyl-5-vanillal-rhodanin $C_{14}H_{13}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} OC-N-CH_2-CH:CH_2 \\ | \\ CH_3-O-C_6H_3(OH)-CH:\overset{\overset{OC}{|}}{\underset{\underset{S}{|}}{C}}-S-CS \end{array}$$
 Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 164). — B. Aus N-Allyl-rhodanin (S. 243) bei Einw. von Vanillin (AN., Z.). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig und Äther, schwer in Alkohol.

##### 3-Phenyl-5-vanillal-rhodanin $C_{17}H_{13}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} OC-N-C_6H_5 \\ | \\ CH_3-O-C_6H_3(OH)-CH:\overset{\overset{OC}{|}}{\underset{\underset{S}{|}}{C}}-S-CS \end{array}$$
 B. Aus N-Phenyl-rhodanin (S. 243) bei Einw. von Vanillin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 163). — Gelbe Nadeln. F: 193°.

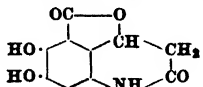
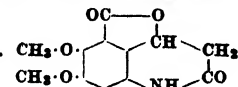
##### 3-o-Tolyl-5-vanillal-rhodanin $C_{18}H_{15}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} OC-N-C_6H_4-CH_3 \\ | \\ CH_3-O-C_6H_3(OH)-CH:\overset{\overset{OC}{|}}{\underset{\underset{S}{|}}{C}}-S-CS \end{array}$$
 B. Aus N-o-Tolyl-rhodanin (S. 244) bei Einw. von Vanillin (STUCHETZ, *M.* **26**, 1211). — Chromgelbes Krystallpulver. F: 168°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**8-p-Tolyl-5-vanillal-rhodanin**  $C_{18}H_{18}O_5NS_2 =$ 

$OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus N-p-Tolyl-rhodanin (S. 244) bei Einw. von  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$  (Vanillin (STUCHETZ, M. 26, 1214). — Gelbes Krystallpulver. F: 202°. Leicht löslich in heißem Alkohol, siedendem Äther und Aceton.

**2.  $\gamma$ -Lacton der 4.6.7-Trioxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5), Lactam der [4-Amino-6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-essigsäure**  $C_{16}H_{10}O_5N$ , Formel I.

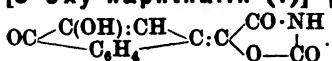
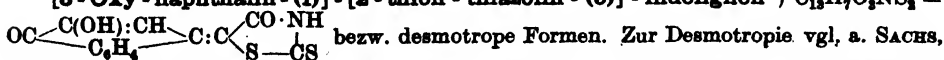
**Lacton der 4-Oxy-6.7-dimethoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5), Lactam der [4-Amino-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-essigsäure**  $C_{18}H_{14}O_5N$ , Formel II. B. Aus [4-Nitro-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-essigsäure (Bd. XVIII, S. 543) beim Erwärmen mit I. HO.  II.  Nadeln (aus Wasser). F: 256° (Zersetzung unter Abgabe von Kohlendioxyd). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol; löslich in kaltem Barytwasser. — Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz der 4-Oxy-6.7-dimethoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) (Bd. XXII, S. 380). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von wenig Phosphoroxychlorid im Rohr auf 165—170° das Lacton der 2-Chlor-4-oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) (S. 304).

**c) Oxy-oxo-Verbindungen**  $C_nH_{2n-15}O_5N$ .**2.4-Dioxy-5-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-3-formyl-benzal]-oxazolidin**

$C_{18}H_{18}O_5N =$   
 $OC-NH$   
 $(CH_3)_2CH \cdot C_6H(OH)(CH_3)(CHO) \cdot CH : C \cdot O \cdot CO$

**4-Oxo-2-thion-5-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-3-formyl-benzal]-thiasolidin, 5-[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-3-formyl-benzal]-rhodanin**  $C_{18}H_{18}O_5NS_2 =$ 

$OC-NH$   
 $(CH_3)_2CH \cdot C_6H(OH)(CH_3)(CHO) \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$ . B. Aus Thymodialdehyd (Bd. VIII, S. 295) bei der Kondensation mit 1 Mol Rhodanin (S. 242) in Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure (BARGELLINI, R. A. L. [5] 15 I, 184; G. 36 II, 138). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 239—240°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

**d) Oxy-oxo-Verbindungen**  $C_nH_{2n-19}O_5N$ .**[3-Oxy-naphthalin-(1)]-[2-oxo-oxazolin-(5)]-indolignon<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{10}O_5N =$ **[3-Oxy-naphthalin-(1)]-[2-thion-thiasolin-(5)]-indolignon<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{10}O_5NS_2 =$ 

ÖHOLM, B. 47 [1914], 957. — B. Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) bei der Einw. von Rhodanin (S. 242) in sehr verd. Natronlauge bei 40—50° (SACHS, BERTHOLD, ZAAB, Ztschr. Farbenind. 6, 65; C. 1907 I, 1129). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 290° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester in der Wärme, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Äther, etwas löslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalilauge mit dunkelblauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotvioletter Farbe. — Färbereiches Verhalten: S., B., Z.

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 42, 1058.

e) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-21}O_5N$ .

5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-oxazolin-(5)  $C_{14}H_{11}O_5N =$

$$(HO)_3C_6H_2 \cdot CH : C \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$

2-Phenyl-4-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-oxazolin-(6)  $C_{15}H_{17}O_5N =$

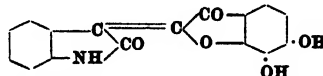
$$(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH : C \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., A. 337, 267; vgl. dagegen HELLER, LAUTH, B. 52 [1919], 2298. — B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd bei der Kondensation mit Hippursäure in Gegenwart von Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, B. 41, 3663). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 165—166° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in heißem Ligroin, unlöslich in Petroläther (M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (M.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure (M.).

f) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-23}O_5N$ .

[6.7-Dioxy-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo<sup>1)</sup>,

„Gallorubin“  $C_{18}H_{15}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3.6.7-Trioxycumaron (Bd. XVII, S. 176) und Isatin mit konz. Salzsäure (FRIEDLAENDER, RÜDT, B. 29, 1752; FEUERSTEIN, BRASS, B. 37, 828). — Rotbraune, grün-schimmernde Nadeln mit 1  $C_2H_5O$  (aus Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei ca. 300° (FEU., BR.). Ziemlich leicht löslich in siedendem absolutem Alkohol, sehr schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Wasser (FEU., BR.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in kaltem Ammoniak mit bläuvioletter Farbe, die beim Erhitzen nach Rotviolett umschlägt; beim Lösen in verd. Alkalilauge entsteht eine violettrote Lösung, die auf weiteren Zusatz von Alkalilauge nach Königsblau umschlägt und mit konz. Alkalilauge ein indigoblaues Alkalisalz abscheidet (FR., R.; FEU., BR.). Die alkal. Lösungen werden an der Luft erst grün, dann farblos (FEU., BR.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder besser von wenig konz. Schwefelsäure das Triacetylderivat (FR., R.; FEU., BR.). Beim Kochen mit Anilin erhält man die Verbindung  $C_{25}H_{18}O_5N_2$  (s. u.) (FEU., BR.). — Färbt chromgebeizte Wolle braunviolett (FR., R.). — Hydrochlorid. Grün-schwarzer, krystallinischer Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten (FEU., BR.).



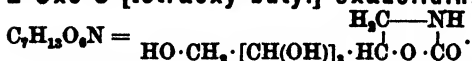
Triacetylderivat  $C_{25}H_{18}O_5N = C_{18}H_{15}O_5N(CO \cdot CH_3)_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder besser in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (FRIEDLAENDER, RÜDT, B. 29, 1752; FEUERSTEIN, BRASS, B. 37, 829). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform) oder gelbrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 227° (FR., R.), 234° (FEU., BR.). Leicht löslich in Chloroform; unlöslich in Alkalilaugen (FEU., BR.). — Beim Kochen mit Alkalilaugen erfolgt Verseifung (FEU., BR.).

Verbindung  $C_{25}H_{18}O_5N_2$ , „Anilinodihydrogallorubin“. Besitzt vielleicht die Konstitution  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ (NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ HC \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} C_6H_4(OH)_2$ . B. Aus Gallorubin bei kurzem Kochen mit überschüssigem Anilin (FEUERSTEIN, BRASS, B. 37, 830). — Grüngelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 257°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in Alkalilaugen mit grüngelber Farbe. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erfolgt Spaltung in die Komponenten. — Färberisches Verhalten: FEU., BR.

## 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-1}O_6N$ .

2-Oxo-5-[tetraoxy-butyl]-oxazolidin, 5-[Tetraoxy-butyl]-oxazolidin-(2)



<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.

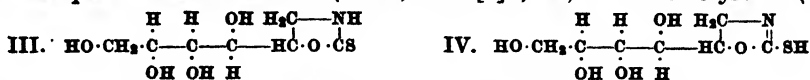
2-Thion-5-[tetraoxy-butyl]-oxasolidin bzw. 2-Mercapto-5-[tetraoxy-butyl]-4<sup>2</sup>-oxasolin  $C_7H_{13}O_5NS =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ | \\ HO-CH_2-[CH(OH)]_3-HC-O-CS \\ | \\ H_2C-N \\ | \\ HO-CH_2-[CH(OH)]_3-HC-O-C-SH \end{array}$$
 bzw.

a) „Mercaptogalaktoazolin“  $C_7H_{13}O_5NS$ , Formel I bzw. II. B. Beim Behandeln von Galaktamin (Bd. IV, S. 306) in Wasser mit Schwefelkohlenstoff im Rohr bei 100° (Roux,



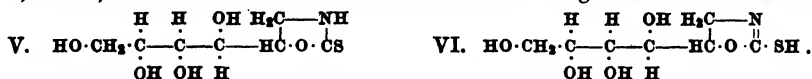
C. r. 135, 693; A. ch. [8] 1, 143). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 185–186°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. 80%iger Alkohol löst bei Siedetemperatur ungefähr 6,5%, bei Zimmertemperatur ungefähr 1%.

b) „Mercaptoglucosazolin“  $C_7H_{13}O_5NS$ , Formel III bzw. IV. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Wasser bestimmt (Roux, A. ch. [8] 1, 115). — B. Aus Glykamin (Bd. IV,



S. 305) bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser im Rohr bei 100° oder beim Behandeln mit Phenylsenfö in siedendem Pyridin (R., C. r. 134, 293; A. ch. [8] 1, 112, 114; MAQUENNE, R., C. r. 134, 1591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (M., R.; R.). Leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (R.). Kaltes Wasser löst ca. 1,5%, kalter Alkohol ungefähr 5% (R.). —  $AgC_7H_{13}O_5NS + AgNO_3$ . Schillernde Blättchen. Fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Salpetersäure; gibt bei Einw. von verd. Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag, der mit Salpetersäure das Ausgangsmaterial regeneriert (R.).

c) „Mercaptomannoxazolin“  $C_7H_{13}O_5NS$ , Formel V oder VI. B. Aus Mannamin (Bd. IV, S. 306) bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser bei 100°



(Roux, C. r. 138, 505; Bl. [3] 31, 605). — Prismen. F: 216°. Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Gibt eine schwer lösliche Silberverbindung.

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_6N$ .

2-[3,4-Dioxy-benzoyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3,4)-anhydrid, 2-[3,4-Dioxy-benzoyl]-cinchomeronsäure-anhydrid  $C_{14}H_9O_6N$ , Formel VII.

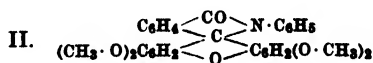
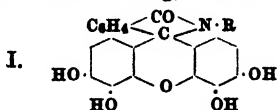
2-[3,4-Dimethoxy-benzoyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3,4)-anhydrid, 2-Veratroyl-cinchomeronsäure-anhydrid, Papaverinsäure-anhydrid  $C_{18}H_{11}O_6N$ , Formel VIII. B. Aus Papaverinsäure (Bd. XXII, S. 382) beim Kochen mit Acetanhydrid (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, M. 10, 159; Go., SCHRANZHOFFER, M. 13, 698). — Krystalle (aus Benzol). F: 169–170° (Go., STR.; Go., SCH.). Sublimiert unzersetzt (Go., SCH.). — Die Lösung in Benzol liefert beim Einleiten von Ammoniak Papaverinsäure-monoamid (Go., Str.; Go., SCH.). Beim Kochen mit Methanol entstehen Papaverinsäure-β-methylester und wenig Papaverinsäure-γ-methylester (Go., SCH.; vgl. WAGSCHNEIDER, M. 23, 387; Go., HÖNIGSCHMIDT, M. 24, 685); beim Kochen mit absol. Alkohol wird Papaverinsäure-β-äthylester erhalten (Go., Str.; Go., SCH.).

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_6N$ .

Lactam der 2-[9-Amino-3,4,5,6-tetraoxy-xanthyl]-benzoesäure  $C_{28}H_{13}O_6N$ , Formel I auf S. 314 (R=H).

Lactam der 2-[9-Anilino-3,4,5,6-tetraoxy-xanthyl]-benzoesäure, „Gallein-anilid“  $C_{28}H_{17}O_6N$ , Formel I auf S. 314 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Zur Konstitution vgl. ORNDORFF,

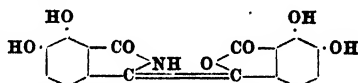
BREWER, *Am.* **26**, 151. — *B.* Aus Gallein (Bd. XIX, S. 254) bei 12-stündigem Kochen mit salzsaurem Anilin (ALBERT, *B.* **27**, 2794; vgl. O., *Bz.*, *Am.* **26**, 151). — Farblose Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (AL.).



Lactam der 2 - [9 - Anilino - 3.4.5.6 - tetramethoxy - xanthyl] - benzoesäure  $C_{20}H_{25}O_8N$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. ORNDORFF, BREWER, *Am.* **26**, 151. — *B.* Aus Galleinanilid beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ALBERT, *B.* **27**, 2794). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (AL.).

## 5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

6.7 - Dioxy - 3 - [6.7 - dioxy - phthalidyliden] - phthalimidin, Tetraoxy - diphthalyl - monoimid  $C_{18}H_{17}O_7N$ , s. nebenstehende Formel.



6.7-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-phthalidyliden]-phthalimidin, Tetramethoxy - diphthalyl - monoimid  $C_{20}H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(=O) \cdot NH \cdot C(=O) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot B.$

Aus 6.7-Dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzoyl]-phthalid (Bd. XVIII, S. 565) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (LÖWY, *M.* **14**, 144). — Citronengelbe Kristalle (aus Chloroform). Zersetzt sich von 200° ab, ohne zu schmelzen. Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure zu einer rotgelben, rot fluoreszierenden Flüssigkeit, die beim Versetzen mit verd. Salpetersäure violett wird.

## IV. Carbonsäuren.

### A. Monocarbonsäuren.

#### 1. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-1} O_3 N$ .

[2-Methyl-oxazolldyl-(2)]-essigsäure  $C_6 H_{11} O_3 N = \begin{array}{c} H_3C-NH \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ .

Äthylester  $C_8 H_{15} O_3 N = \begin{array}{c} H_3C-NH \\ | \\ H_3C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Aus äquivalenten Mengen  $\beta$ -Amino-äthylalkohol und Acetessigester (KNORR, RÖSSLER, B. 36, 1283). — Nadeln (aus wenig Äther). F: 31–32°. Leicht löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Wird durch Säuren unter Bildung von Acetessigester gespalten.

#### 2. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-3} O_3 N$ .

Carbonsäure  $C_4 H_3 O_3 N = HO_2C \cdot C \equiv N$ .

Äthylester  $C_6 H_5 O_3 N = C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot C \equiv N$  (?). Vgl. Oxalsäureäthylester-nitriloxyd  $C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot C : N : O$  (?), Bd. II, S. 548.

#### 3. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-5} O_3 N$ .

##### 1. Carbonsäuren $C_6 H_5 O_3 N$ .

1. 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(3)  $C_6 H_5 O_3 N = \begin{array}{c} HC-C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von Acetonoxalsäureäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (CLAISEN, B. 24, 3908; 42, 60; CL., Priv.-Mitt.). Aus  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -valerolacton- $\gamma$ -carbonsäure (Bd. XVIII, S. 453) und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (WOLFF, A. 317, 19). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 176° (CL.), 173–174° (Zers.) (W.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther und Chloroform (W.). Leicht löslich in Soda-Lösung (W.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung (W.). — Silbersalz. Nadeln oder Spieße (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (W.).

Methylester  $C_7 H_7 O_3 N = CH_3 \cdot C \cdot HON \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 94° (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

Amid  $C_6 H_5 O_3 N_2 = CH_3 \cdot C \cdot HON \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 163° (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

Anilid  $C_{11} H_{10} O_3 N_2 = CH_3 \cdot C \cdot HON \cdot CO \cdot NH \cdot C_6 H_5$ . F: 143° (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

2. 3-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(5)  $C_6 H_5 O_3 N = \begin{array}{c} HC-C \cdot CH_3 \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Man läßt Natriumacetonoxalsäureäthylester mit rauchender Salzsäure stehen, versetzt mit salzsaurem Hydroxylamin und dampft das Reaktionsgemisch nach mehrtägigem Aufbewahren auf dem Wasserbad ein; daneben entsteht wenig 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(3) (CLAISEN, B. 42, 60; CL., Priv.-Mitt.). — Blättchen (aus Wasser). F: 211°. Zersetzt sich vollständig bei weiterem Erhitzen. — Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation mit Calciumhydroxyd Acetonitril.



**Methylester**  $C_6H_5O_2N = CH_3 \cdot C_6HON \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen. F: 104° (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

**Amid**  $C_6H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6HON \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 184—185° (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

**Anilid**  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6HON \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . F: 156—157° (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

3. **2-Methyl-oxazol-carbonsäure-(4)**  $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C - N \\ \parallel \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von 2,4-Dimethyl-oxazol mit siedender 4%iger Kaliumpermanganat-Lösung (OESTERREICH, B. 30, 2258). — Nadeln (aus Wasser). F: 287—288°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Silbersalz. Amorpher Niederschlag.

4. **2-Methyl-oxazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} HC - N \\ \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ .

**2-Methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_5O_2NS = \begin{array}{c} HC - N \\ \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-thiazol-dicarbonssäure-(4.5) auf 170—172° (RUBLEV, A. 259, 271). — Nadeln oder Prismen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 144—145°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

5. **4-Methyl-oxazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot CH \end{array}$ .

**4-Methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_5O_2NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$ . B. Beim Erhitzen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (WOHMANN, A. 259, 299). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 257° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und heißem Wasser, sehr schwer in Benzol und Ligroin.

**Äthylester**  $C_7H_9O_2NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot CH \end{array}$ . B. Beim Behandeln von 2-Chlor-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 50° (WOHMANN, A. 259, 299). — Säulen. Riecht obstartig und schmeckt süßlich scharf. F: 27—28°.  $Kp_{736}$ : 232—233° (korr.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

**2-Chlor-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2NCIS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot CCl \end{array}$ . B. Neben wenig 2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5) beim Stehenlassen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (WOHMANN, A. 259, 293). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 144—148° unter Zersetzung und teilweiser Bildung von 2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5) (S. 337). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Benzol und den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge 2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5). —  $AgC_6H_4O_2NCIS$ . Nadeln.

**Äthylester**  $C_7H_9O_2NCIS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot CCl \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Diazo-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 338) mit 15—18%iger Salzsäure (WOHMANN, A. 259, 286). — Prismen (aus Alkohol). Riecht obstartig und schmeckt süßlich scharf. F: 50—51°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in heißem Wasser. Löst sich in konz. Säuren und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 50° 4-Methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester.

**2-Brom-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2NBrS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot CBr \end{array}$ . B. Beim Stehenlassen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (WOHMANN, A. 259, 295). — Schmilzt bei 162—164° unter Zersetzung und teilweiser Bildung von 2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5).

**Äthylester**  $C_7H_9O_2NBrS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot CBr \end{array}$ . B. Aus 2-Diazo-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (WOHMANN, A. 259, 287). — Blätter (aus Alkohol). F: 70—71°.

**2-Jod-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_5H_4O_2NIS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot Cl \end{array}$ . *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (WOHMANN, A. 259, 295). — Nicht ganz rein erhalten. Schmilzt bei 174—176° unter Zersetzung und teilweiser Bildung von 2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5).

**Äthylester**  $C_7H_8O_2NIS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot Cl \end{array}$ . *B.* In geringer Menge beim Eintragen einer äther. Lösung von 2-Diazo-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester in 2—3%ige Jodwasserstoffsäure bei ca. 80° (WOHMANN, A. 259, 288, 289). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 86—87°.

## 2. Carbonsäuren $C_6H_7O_2N$ .

1.  **$\beta$ -[Isoxazolyl-(5)]-propionsäure**  $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Bei der Reduktion von  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -oxo-n-capronsäure mit Zinn und Salzsäure (THIELE, LANDERS, A. 369, 308). — Nadeln (aus Benzol). F: 95—96°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit ca. 30%iger methylalkoholischer Kalilauge  $\delta$ -Cyan-lävulinsäure.

**$\beta$ -[3-Chlor-isoxazolyl-(5)]-propionsäure**  $C_6H_5O_2NCl = \begin{array}{c} HC - CCl \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -oxo-n-capronsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (THIELE, LANDERS, A. 369, 305). — Blätter (aus Wasser). F: 84—85°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer Soda-Lösung Bernsteinsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Soda-Lösung erhält man  $\delta$ -Cyan-lävulinsäure. Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge  $\beta$ -[3-Methoxy-isoxazolyl-(5)]-propionsäure.

**Methylester**  $C_7H_5O_2NCl = \begin{array}{c} HC - CCl \\ | \\ CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -[3-Chlor-isoxazolyl-(5)]-propionsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, LANDERS, A. 369, 306). — Nadeln (aus Petroläther). F: 40°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**$\beta$ -[3-Brom-isoxazolyl-(5)]-propionsäure**  $C_6H_5O_2NBr = \begin{array}{c} HC - CBr \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Aus  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -oxo-n-capronsäure und Eisessig-Bromwasserstoff auf dem Wasserbad (THIELE, LANDERS, A. 369, 306). — Blätter (aus Wasser). F: 103°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit 3%igem Natriumamalgam in Soda-Lösung  $\delta$ -Cyan-lävulinsäure. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht  $\beta$ -[3-Methoxy-isoxazolyl-(5)]-propionsäure.

**Methylester**  $C_7H_5O_2NBr = \begin{array}{c} HC - CBr \\ | \\ CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -[3-Brom-isoxazolyl-(5)]-propionsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, LANDERS, A. 369, 307). — Nadeln. F: 70—72°.

2. **3,5-Dimethyl-isoxazol-carbonsäure-(4)**  $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (CLAISEN, A. 277, 174). — Prismen (aus Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

**Äthylester**  $C_8H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Beim Stehenlassen von Diacetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 751) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (CLAISEN, A. 277, 173). Aus  $\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -acetyl-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 80) und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (BENARY, B. 42, 3923). — Öl. Kp: 218—220° (Cl.).

3. **[2-Methyl-oxazolyl-(4)]-essigsäure**  $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

**[2-Methyl-thiazolyl-(4)]-essigsäure**  $C_6H_7O_2NS = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C - N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Beim Schütteln des Äthylesters mit wäbr. Kalilauge bis zur Lösung und nachfolgenden Versetzen

mit Salzsäure (STEUDE, A. 261, 40). — Nadeln (aus Äther). F: 121°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in 2.4-Dimethylthiazol und Kohlendioxyd.

**Äthylester**  $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{HC}{\parallel}}{\underset{\underset{HC \cdot S \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}}{\parallel}}{C}} \cdot CH_3$ . B. Beim Stehenlassen einer

Lösung von  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 664) und 1 Mol Thioacetamid in Alkohol (STEUDE, A. 261, 35, 39). — Öl. Kp: 238—240°. Löslich in Säuren. —  $2C_8H_{11}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. F: 89°.

4. **2.4-Dimethyl-oxazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_7O_3N = HO_2C \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot O \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ .

**2.4-Dimethyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_6H_7O_2NS = HO_2C \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot S \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . B. Beim

Kochen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUBLEW, A. 259, 265). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 227° (Zers.). Sublimiert unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Beständig gegen siedende konzentrierte Salpetersäure. Wird bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung vollständig zersetzt. —  $C_6H_7O_2NS + HCl$ . Blättchen. Wird durch Erhitzen auf 70° oder durch kaltes Wasser in die Komponenten gespalten. —  $AgC_6H_6O_2NS$ . Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich ziemlich rasch beim Aufbewahren.

**Äthylester**  $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot S \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor-

acetessigsäure-äthylester mit Thioacetamid (HANTZSCH, A. 250, 269). — Krystalle (aus Äther). F: 50—51°. Kp: 242—242,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. **[3.5-Dimethyl-isoxazolyl-(4)]-essigsäure**  $C_7H_9O_3N =$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot C \cdot CH_3$ . B. Beim Verseifen des Äthylesters mit Natronlauge (MARCH,

C. r. 132, 698; A. ch. [7] 26, 314). — Nadeln (aus Äther). F: 122°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. —  $NaC_7H_9O_3N$ . Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 275—276° (Zers.). —  $KC_7H_9O_3N + C_2H_5O$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 66—67°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Cu(C_7H_9O_3N)_2$ . Grüner Niederschlag. Zersetzt sich bei 250°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $AgC_7H_9O_3N$ . Krystalle. Zersetzt sich bei 200°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_7H_9O_3N)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. F: 196—198°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Äthylester**  $C_9H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot C \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta, \beta$ -Diacetyl-propion-säure-äthylester (Bd. III, S. 755), Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (MARCH, C. r. 132, 698; A. ch. [7] 26, 313). — Gelbliches Öl. Kp<sub>25</sub>: 152°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4. **Carbonsäuren**  $C_8H_{11}O_3N$ .

1.  **$\beta$ -[3.5-Dimethyl-isoxazolyl-(4)]-propionsäure**  $C_8H_{11}O_3N =$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot C \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen des Äthylesters mit Natronlauge auf

dem Wasserbad (MARCH, A. ch. [7] 26, 340). — Krystalle (aus Äther). F: 109—110°. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in siedendem Alkohol.

**Äthylester**  $C_{10}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ . B. Neben  $\gamma, \gamma$ -Diacetyl-

buttersäure-äthylester-dioxim beim Erhitzen von  $\gamma, \gamma$ -Diacetyl-buttersäure-äthylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (MARCH, A. ch. [7] 26, 340). — Flüssigkeit. Kp<sub>25</sub>: 157—158°.

2.  **$\alpha$ -[3.5-Dimethyl-isoxazolyl-(4)]-propionsäure**  $C_8H_{11}O_3N =$

$HO_2C \cdot \overset{\overset{CH_3}{\parallel}}{\underset{\underset{CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N}{\parallel}}{C}} \cdot C \cdot CH_3$ . B. Beim Stehenlassen des Äthylesters mit konz. Natronlauge

(MARCH, C. r. 134, 180; A. ch. [7] 26, 328). — Krystalle (aus Äther). F: 106°. Löslich in

Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in warmem Wasser. —  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})_2$ . Grüner Niederschlag. F: 154—155° (MAQUENNEScher Block). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

**Äthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Neben dem Dioxim des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ , $\beta$ -diacetyl-propionsäure-äthylesters (Bd. III, S. 758) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ , $\beta$ -diacetyl-propionsäure-äthylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (MARCH, C. r. 134, 180; A. ch. [7] 26, 327). — Öl.  $\text{Kp}_{21}$ : 143—145°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

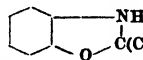
#### 4. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-9}\text{O}_3\text{N}$ .

##### 1. Phthalaldehydsäure-isoxim $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{H}$ .

**N-Phenyl-phthalaldehydsäure-isoxim**<sup>1)</sup>  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ , bzw.  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Aufkochen von Phthalaldehydsäure mit Phenylhydroxylamin in alkoh. Lösung (BISTRZYCKI, HERBST, B. 34, 1019). — Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus verd. Alkohol). Wird beim Erwärmen auf 80° wasserfrei und zersetzt sich bei 125°. Löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin.

##### 2. [2-Methyl-benzoxazolinyl-(2)]-essigsäure

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , s. nebenstehende Formel.

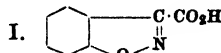


**Äthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_4\text{H}_9 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei  $1/4$ -stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Amino-phenol und Acetessigsäureäthylester (HANTZSCH, B. 16, 1949). — Prismen (aus Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von verd. Salzsäure in o-Amino-phenol und Acetessigester. Gibt beim Stehenlassen mit überschüssigem Methyljodid und alkoh. Kalilauge Trimethyl-[2-oxy-phenyl]-ammoniumjodid. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich bei 100°.

#### 5. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-11}\text{O}_3\text{N}$ .

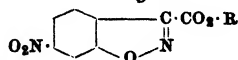
##### 1. Carbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ .

###### 1. $\alpha$ , $\beta$ -Benzisoxazol-carbonsäure-(3), Indoxazen-carbonsäure-(3) $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ , Formel I.



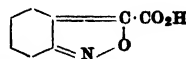
###### 6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-methylester

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2$ , Formel II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). B. Aus 2,4-Dinitro-phenylessig-säure-methylester beim Schütteln mit Isoamylnitrit und Natrium-methylat-Lösung (BORSCH, B. 42, 1316). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 130—131°.



**6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-äthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2$ , Formel II ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ). B. Aus 2,4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester beim Schütteln mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (BORSCH, B. 42, 1317). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 101—102°.

##### 2. $\beta$ , $\gamma$ -Benzisoxazol-carbonsäure-(3), Anthranil-carbonsäure-(3), Anthroxansäure $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B.



Aus N-Acetoxy-isatin durch Einw. von Alkalilauge (HELLER, B. 39, 2345). Aus N-Oxy-isatin- $\beta$ -oxim beim Kochen mit Salzsäure (REISSERT, B. 41, 3931). Aus N-Oxy-dioxindol (Bd. XXI, S. 580) durch Erwärmen mit Natriumcarbonat-Lösung oder durch längeres Aufbewahren in 1 Mol verd. Natronlauge bei Luftzutritt (H., B. 42, 474, 475; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 191855, 195812; C. 1908 I, 782, 1436; *Frdl.* 9, 167, 168). Aus Anthranil-aldehyd-(3) (S. 199) beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in sehr verd. Natronlauge (SCHILLINGER, WLEÜGEL, B. 16, 2224). Aus Anthroxansäureamid (S. 320) beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit verd. Natronlauge (H., B. 39, 2344). — Nadeln (aus Wasser). F: 190—191° (Zers.) (SCH., W.), 196° (Zers.) (R.; H., J. pr. [2] 80, 322), 200° (bei

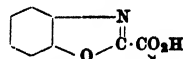
<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 1.

schnellem Erhitzen; Zers.) (H., B. 39, 2345). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Benzol und anderen Lösungsmitteln (SCH., W.). Verhält sich wie eine starke Säure (SCH., W.). — Zersetzt sich beim Schmelzen fast explosionsartig (H., J. pr. [2] 77, 168). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 150° Anilin und in geringer Menge Anthranil (BAMBERGER, B. 42, 1664, 1665; 43 [1910], 123 Anm. 2; J. pr. [2] 81 [1910], 254; H., J. pr. [2] 80, 321; Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 62 [1910], 53). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und Fehlingsche Lösung beim Kochen (H., TISCHNER, B. 42, 4556). Gibt beim Erwärmen mit Ferrosulfat in verd. Ammoniak Isatinsäure (SCH., W.; H., B. 39, 2345). Bei längerer Einw. von salpetriger Säure bei -10° entsteht eine Diazolösung, die sich beim Kuppeln mit alkal.  $\alpha$ -Naphthol-Lösung intensiv rot färbt (B., B. 42, 1711).

Amid  $C_6H_4O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C \\ CO \cdot NH_2 \end{smallmatrix} \rangle N$ . Zur Konstitution vgl. REISSERT, HESSERT,

B. 57 [1924], 964; vgl. a. HELLER, B. 57 [1924], 1501. — B. Aus dem salzsauren Salz der Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4N_4$  (Bd. X, S. 211) bei der Einw. von heißer verdünnter Salzsäure (H., B. 39, 2344). — Bläulich glänzende Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 210° (H., B. 39, 2344). Löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Chloroform, kaum löslich in Äther und Ligroin (H., B. 39, 2344). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit verd. Natronlauge Anthroxansäure (S. 319) (H., B. 39, 2344).

3. **Benzoxazol-carbonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



**Benzthiazol-carbonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2NS = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO_2H$ . B. Aus Thiooxanilsäure (Bd. XII, S. 288) beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in Natronlauge (REISSERT, B. 37, 3731). In geringer Menge aus 2-Methyl-benzthiazol (S. 46) beim Schütteln mit kalter wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung (A. W. HOFMANN, B. 20, 2257). Aus dem Amidin (S. 321) beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder mit Salzsäure (H., B. 20, 2257). Aus Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-anilid (s. u.) oder aus Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid] (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (R., B. 37, 3728). — Nadeln. F: 108° (Zers.) (H.; R., B. 37, 3731). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser; schwer löslich in Salzsäure (H.; R., B. 37, 3731). — Liefert allmählich beim Trocknen auf dem Wasserbad, plötzlich beim Erhitzen für sich bis zum Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser Benzthiazol (S. 43) (H.). Benzthiazol entsteht auch beim Kochen des Natriumsalzes der Benzthiazol-carbonsäure-(2) mit Salzsäure (R., B. 38, 3432). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Alkohol (R., B. 37, 3732). — Natriumsalz. Plättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (R., B. 37, 3731). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser (H.; R., B. 37, 3732). — Bariumsalz. Blättchen (aus Wasser) (R., B. 37, 3732).

**Äthylester**  $C_{10}H_8O_2NS = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Benzthiazol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (REISSERT, B. 37, 3732). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 70–71°. Leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

**Amid**  $C_6H_4ON_2S = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Thiooxanilsäure-amid (Bd. XII, S. 288) beim Behandeln mit einem großen Überschuß von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REISSERT, B. 37, 3732). Aus Benzthiazol-carbonsäure-(2)-äthylester beim Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 100° (R.). — Prismen (aus Eisessig + wenig Wasser). F: 228–230°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol, noch schwerer in Chloroform, Benzin, Ligroin und siedendem Wasser, leichter in Aceton, leicht in heißem Eisessig.

**Anilid**  $C_{14}H_{10}ON_2S = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Thiooxanilid (Bd. XII, S. 289) beim Behandeln mit einem großen Überschuß von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REISSERT, B. 37, 3733). Aus Benzthiazol-carbonsäure-(2)-äthylester (s. o.) beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 140–160° (R., B. 37, 3729). Aus Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-anilid (S. 321) beim Erwärmen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (R., B. 37, 3729). — Gelbliche Prismen oder farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. In der Wärme ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in kaltem Chloroform, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

**4-Sulfo-anilid**  $C_{14}H_9O_4N_2S_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid] (S. 321) beim Schütteln mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (REISSERT, B. 37, 3730). —  $NaC_{14}H_8O_4N_2S_2$ . Schwer löslich in Wasser, leichter in überschüssiger Natronlauge.

**Amidin**  $C_6H_7N_3S = C_6H_4<\underset{S}{\overset{N}{C}}>C \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen kleiner Mengen von 2-Amino-thiophenol in überschüssige alkoholische Dicyan-Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 2252). — Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in verd. Salzsäure und in Essigsäure; wird auf Zusatz von Natriumcarbonat aus diesen Lösungen unverändert wieder ausgefällt. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder mit Salzsäure Benzthiazol-carbonsäure-(2) (S. 320). Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht Benzthiazol-carbonsäure-(2)-[N-phenyl-amidin] und -[N,N'-diphenyl-amidin] (s. u.). Gibt beim Erwärmen mit 2-Amino-thiophenol in Alkohol Dibenzthiazolyl-(2,2') (Syst. No. 4630). —  $C_6H_7N_3S + HCl + AuCl_3$  (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich. —  $C_6H_7N_3S + 2HCl + PtCl_4$  (bei 110°). Nadeln.

**N-Phenyl-amidin**  $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_4<\underset{S}{\overset{N}{C}}>C \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4<\underset{S}{\overset{N}{C}}>C \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzthiazol-carbonsäure-(2)-amidin beim Kochen mit überschüssigem Anilin, neben Benzthiazol-carbonsäure-(2)-[N,N'-diphenyl-amidin] (s. u.) (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 2254). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Salzsäure. — Ist beim Erhitzen mit Salzsäure beständig. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). —  $C_{14}H_{11}N_3S + HCl + AuCl_3$  (bei 100°). Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. —  $C_{14}H_{11}N_3S + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

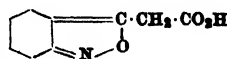
**N,N'-Diphenyl-amidin**  $C_{20}H_{15}N_3S = C_6H_4<\underset{S}{\overset{N}{C}}>C \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). F: 129° (A. W. HOFMANN, *B.* 20, 2255). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — Ist beim Erhitzen mit Salzsäure beständig. —  $C_{20}H_{15}N_3S + 2HCl + 2AuCl_3$  (bei 100°). Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich. —  $C_{20}H_{15}N_3S + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Dunkelgelbe Blättchen. Schwer löslich.

**Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-anilid**  $C_{14}H_{10}N_2S_2 = C_6H_4<\underset{S}{\overset{N}{C}}>C \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Dithiooxanilid (Bd. XII, S. 289) beim Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte (REISSERT, *B.* 37, 3727). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in heißem Benzol, heißem Aceton, heißem Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol, Benzin und Ligroin, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kalter wäßriger Natronlauge, leicht in alkoh. Natronlauge mit hellgelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Benzthiazol-carbonsäure-(2)-anilid (S. 320). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Benzthiazol-carbonsäure-(2) (S. 320).

**Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid]**  $C_{14}H_9O_3N_2S_2 = C_6H_4<\underset{S}{\overset{N}{C}}>C \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus Dithiooxanilid (Bd. XII, S. 289) beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ -Gehalt) auf 60–70° (REISSERT, *B.* 37, 3728). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Schütteln mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Benzthiazol-carbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid] (S. 320). Das Natriumsalz wird beim Kochen mit Natronlauge in Benzthiazol-carbonsäure-(2) und Sulfanilsäure gespalten. — Erzeugt auf Wolle in saurer Lösung ein trübes Gelb. —  $NaC_{14}H_9O_3N_2S_2$ . Bronzeglänzende Blättchen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 150 Tln. siedendem Wasser. — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser.

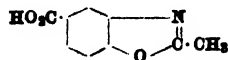
## 2. Carbonsäuren $C_9H_7O_2N$ .

1. **[ $\beta,\gamma$ -Benzisoxazolyl-(3)]-essigsäure, Anthranil-essigsäure-(3), Homoanthroxansäure**  $C_9H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-phenylpropionsäure beim Behandeln mit Zinkstaub in ammoniumchloridhaltigem Ammoniak bei 40° im Wasserstoffstrom und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure (HELLER, TISCHNER, *B.* 42, 4561). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 108°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, kaum löslich in Ligroin und kaltem Wasser. Löslich in Natriumcarbonat- und Natriumacetat-Lösung sowie in konz. Salzsäure. Reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Lackmus sauer. — Zersetzt sich allmählich bei längerem Aufbewahren. Gibt beim Erhitzen auf 110–120° 3-Methyl-anthranil (S. 45). Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung beim Kochen. Entfärbt Brom in Eisessig allmählich. Bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak bei Zimmertemperatur, mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4-Oxy-carboätyril. Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad 3,4-Dioxy-carboätyril vom Schmelzpunkt 276°



(Bd. XXI, S. 203). Beim Eintragen einer mit Natriumnitrit versetzten alkalischen Lösung von Homocanthroxansäure in verd. Schwefelsäure erhält man Anthroxan-aldehyd-(3)-oxim (S. 199). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ . Krystalle. Leicht löslich in Ammoniak und verd. Salpetersäure. Zersetzt sich beim Erwärmen. Ist licht- und luftempfindlich.

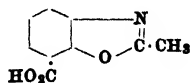
2. **2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester**

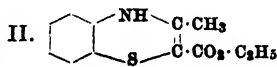
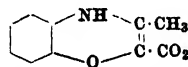
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) < \text{N} > \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Entsteht neben 3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester bei der Reduktion von 3-Nitro-4-acetoxy-benzoesäure-äthylester mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer oder in essigsaurer Lösung (EINHORN, PFYL, A. 311, 67, 68). Aus 3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester beim Schmelzen mit Zinkchlorid (EL., PF.). — Nadeln (aus Äther). F: 50°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure; fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. — Geht beim Erwärmen mit Wasser, vollständig beim Kochen mit verd. Alkohol oder Eisessig in 3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester über.

3. **O.N-Äthenyl-[3-amino-salicylsäure], 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(7)**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-salicylsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ZAHN, J. pr. [2] 61, 538). — Krystalle (aus Eisessig). F: 245°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ .



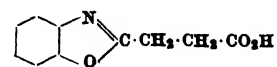
3. Carbonsäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ .

1. **3-Methyl-[benzo-1.4-oxazin]-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , I. Formel I.



**3-Methyl-[benzo-1.4-thiazin]-carbonsäure-(2)-äthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ , Formel II, bezw. desmotrope Form. B. Aus 2-Amino-thiophenol und  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester in Äther (UNGER, GRAFF, B. 30, 2396). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 145°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin. — Ist in reinem Zustand beständig, zersetzt sich allmählich in kaltem Benzol. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure Benzo-1.2.3-thiodiazol (Syst. No. 4491). Verändert sich nicht bei kurzem Kochen mit verd. Natriumcarbonat-Lösung oder Natronlauge. Beim Kochen mit konz. Kalilauge erhält man 2-Amino-thiophenol und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 159° (wahrscheinlich Isodehydracetsäure, Bd. XVIII, S. 409). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 328) und 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid.

2.  **$\beta$ -[Benzoxazolyl-(2)]-propionsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , s. nebenstehende Formel.



**$\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-propionsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS} =$

$\text{C}_6\text{H}_4 < \text{S} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Thiosuccinanilsäure (Bd. XII, S. 296) beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REISSERT, MORÉ, B. 39, 3305). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Benzin. Löslich in Alkalilauge und verd. Mineralsäuren. — Ammoniumsalz. Nadeln. —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ .

**Methylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_4 < \text{S} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-propionsäure und Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (REISSERT, MORÉ, B. 39, 3305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57—58°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

**Anilid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_4 < \text{S} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-propionsäure-methylester mit überschüssigem Anilin (REISSERT, MORÉ, B. 39, 3306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Löslich in kaltem Eisessig, Chloroform und Aceton, in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, Benzin, Ligroin und Wasser. Schwer löslich in verdünnten, leichter in konzentrierten Mineralsäuren. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-thiopropionsäure-anilid (S. 323).

$\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-thiopropionsäure-anilid  $C_{14}H_{11}N_2S_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-propion-  
 säure-anilid mit Phosphorpentasulfid in Xylol (REISSEB, MORÉ, B. 39, 3306). — Gelbliche  
 Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in Natron-  
 lauge  $\alpha, \beta$ -Di-[benzthiazolyl-(2)]-äthan (Syst. No. 4630).

4. 2-Isopropyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)  $HO_2C \cdot \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$   
 $C_{11}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

2-Isopropyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N =$   
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} > C \cdot CH(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht neben 3-Isobutyrylamino-4-oxy-benzoesäure-  
 äthylester bei der Reduktion von 3-Nitro-4-isobutyryloxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X,  
 S. 183) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Äther (EINHORN, PFYL, A. 311, 70). — Öl.  
 Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilauge.

5. 2,6,6-Trimethyl-[benzo-1'2':4,5-(1,3-oxazin)]-carbon-  
 säure-(5')<sup>1)</sup> („Methylcumazonsäure“)  $C_{11}H_{13}O_3N$ , s.  
 nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoe-  
 säure beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WIDMAN, B. 16, 2576). Aus  
 3-Acetamino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure oder in geringerer Menge aus 3-Acetamino-  
 4-isopropenyl-benzoesäure beim Kochen mit Salzsäure (W.). — Tafeln (aus Alkohol). F:  
 217—218°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich  
 in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure. —  
 Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Natronlauge 3-Acetamino-cuminsäure  
 (Bd. XIV, S. 513). Ist gegen siedende Salzsäure und siedende alkalische Kalilauge be-  
 ständig. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_{11}H_{13}O_3N + H_2SO_4 +$   
 $H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2C_{11}H_{13}O_3N + 2HCl +$   
 $PtCl_4$ . Dunkelgelbe Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

## 6. Carbonsäuren $C_{13}H_{15}O_3N$ .

1. [4,5-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^1$ -isoxazoliny]-(5)]-essigsäure  $C_{13}H_{15}O_3N =$   
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$   
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot (CH_3)_2C \cdot O \cdot N$ . B. Aus  $\beta, \gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -benzoyl-crotonsäure (Bd. X, S. 737)  
 und Hydroxylaminhydrochlorid in Natriumcarbonat-Lösung (Bossi, G. 29 I, 10). — Gelb-  
 liches Öl. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen, Alkalilauge und Ammoniak. —  $AgC_{13}H_{14}O_3N$ .

2. 6,6-Dimethyl-2-äthyl-[benzo-1'2':4,5-(1,3-ox-  
 azin)]-carbonsäure-(5')<sup>1)</sup> („Äthylcumazonsäure“)  
 $C_{13}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-  
 isopropyl]-benzoesäure beim Kochen mit überschüssigem Propion-  
 säureanhydrid (WIDMAN, B. 16, 2585). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich  
 in Wasser, unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in verd. Schwefelsäure. — Hydro-  
 chlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_{13}H_{15}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln. Sehr  
 leicht löslich in Wasser.

## 6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$ .

1. 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(3)  $C_{10}H_7O_3N =$   $HC \text{---} C \cdot CO_2H$   
 $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot N$ . B.  
 Beim Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäure-äthylester in Alkohol mit Hydroxylamin-  
 hydrochlorid und Verseifen des entstandenen Äthylesters (ANGELI, B. 23, 2159; G. 20, 768).  
 Aus Benzoylbrenztraubensäure- $\alpha$ -oxim beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder  
 beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther (SALVATORI, G. 21 II, 287). — F: 162° (A., B.  
 23, 2159; G. 20, 769). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: A.,  
 G. 22 II, 23. — Liefert bei der Destillation  $\omega$ -Cyan-acetophenon (S.; GARELLI, G. 22 I, 140;  
 vgl. a. CLAISEN, B. 24, 3909).

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



Äthylester  $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC-C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$ . B. s. im vorangehenden Artikel.  
— Prismen (aus Alkohol). F: 52° (ANGELI, B. 23, 2159; G. 20, 769).

## 2. Carbonsäuren $C_{11}H_9O_3N$ .

1. **3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C-CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. BETTI, ALESSANDRI, G. 45 I [1915], 463; B., PACINI, G. 45 II [1915], 377; B., BERLINGOZZI, G. 51 II [1921], 229. — B. Aus  $\beta$ -Methyl-amino- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-äthylester beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol auf dem Wasserbad und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (BENARY, B. 42, 3924). — Nadeln (aus Eisessig). F: 188–189° (BEN.). Zersetzt sich oberhalb 260° (BEN.). Mäßig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser (BEN.).

Äthylester  $C_{13}H_{13}O_3N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C-CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  
Spieße (aus Alkohol). F: 49–50° (BENARY, B. 42, 3924). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2. **4-Methyl-2-phenyl-oxazol-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ .

**4-Methyl-2-phenyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_9O_2NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B.  
Beim Erwärmen von 1 Mol Thiobenzamid und 1 Mol  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (HUBACHER, A. 259, 237). — Nadeln. F: 202–203°. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung. Die alkoh. Lösung zeigt saure Reaktion. — Liefert bei stärkerem Erhitzen 4-Methyl-2-phenyl-thiazol (S. 58).

Äthylester  $C_{13}H_{13}O_2NS = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ | \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. s. im vorangehenden Artikel.  
— Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 43° (HUBACHER, A. 259, 238).

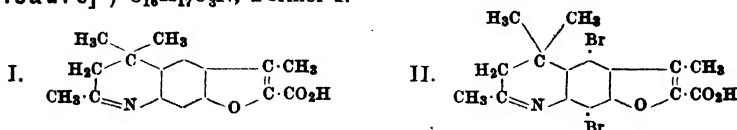
**4-Methyl-2-phenyl-selenazol-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_9O_2NSe = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot Se \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ .  
B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester mit Selenobenzamid und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (HOFMANN, A. 250, 318). — Nadeln (aus Benzol). F: 206–207°. Sublimiert unzersetzt von 130° an. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Benzol. Löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und in Säuren. Zeigt in alkoh. Lösung saure Reaktion.

Äthylester  $C_{13}H_{13}O_2NSe = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ | \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot Se \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  
Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 123–124° (HOFMANN, A. 250, 319).

3. **3,5-Dimethyl-4-[2-carboxy-benzyl]-isoxazol**  $C_{11}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$ . B. Aus [ms-Benzyl-acetylaceton]-o-carbonsäure (Bd. X, S. 822) beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in essigsaurer Lösung (BÜLOW, DRENNISS, B. 40, 190). — Krystalle. F: 117–118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton. Leicht löslich in verd. Natriumcarbonat-Lösung.

7. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-15}O_3N$ .

2.4.4.4'-Tetramethyl-3.4-dihydro-[furano-3'.2':6.7-chinolin]-carbon-säure-(5')<sup>1)</sup>, 3.4'.4'.6'-Tetramethyl-4'.5'-dihydro-[pyridino-3'.2':5.6-cumarilsäure]<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{17}O_3N$ , Formel I.



4.7-Dibrom-3.4'.4'.6'-tetramethyl-4'.5'-dihydro-[pyridino-3'.2':5.6-cumaril-säure]  $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$ , Formel II. B. Aus 3'.5'.8'-Tribrom-4.4.6.4'-tetramethyl-4.5-dihydro-[cumarino-7'.8':2.3-pyridin] (S. 217) oder besser aus 3.4'.4'.5'.8'-Tetrabrom-4.4.6.4'-tetra-methyl-4.5.3'.4'-tetrahydro-[cumarino-7'.6':2.3-pyridin] (S. 214) beim Kochen mit über-schüssiger 10%iger alkoholischer Kalilauge (v. PECHMANN, SCHWARZ, B. 32, 3703). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206° (Zers.). — Beim Erhitzen entsteht in geringer Menge das entsprechende, nicht näher beschriebene Cumaronderivat. — Löst sich in konz. Säuren mit blaugrüner Fluoreszenz. Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine violette Färbung.

Methylester  $C_{17}H_{17}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_{11}H_{15}ONBr_2(CH_3)_4$ . B. Aus dem Silbersalz der 4.7-Dibrom-3.4'.4'.6'-tetramethyl-4'.5'-dihydro-[pyridino-3'.2':5.6-cumarilsäure] (s. o.) beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (v. PECHMANN, SCHWARZ, B. 32, 3703). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Ist durch Alkalilauge leicht verseifbar.

8. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-17}O_3N$ .

Carbonsäuren  $C_{13}H_9O_3N$ .

1. Phenoxazin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_3N$ , Formel III.

4-Nitro-phenoxazin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_3N_2$ , Formel IV. B. Aus 2.6-Dinitro-2'-oxy-diphenyl-amin-carbonsäure-(4) durch Erwär-men mit 5%iger Natronlauge (ULLMANN, A. 366, 96; AGFA, D.R.P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 231). — Violette Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe (U.); schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (AGFA). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit granatroter, in verd. Natronlauge mit blauer Farbe (U.; AGFA).

4-Nitro-phenthiasin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_4N_2S$ , s. neben-stehende Formel. B. Aus 2.6-Dinitro-2'-sulfhydryl-diphenylamin-carbonsäure-(4) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (ULLMANN, A. 366, 97). — Dunkelviolette Nadeln. Schmilzt unscharf gegen 316°. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol mit granatroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, in Natronlauge mit violetter und in Natriumcarbonat-Lösung mit roter Farbe.

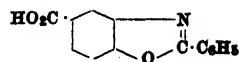
2. Phenoxazin-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_9O_3N$ , Formel V.

2-Nitro-phenoxazin-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_9O_3N_2$ , Formel VI. B. Aus 4.6-Dinitro-2'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) beim Kochen mit 5%iger Natronlauge (ULLMANN, A. 366, 90; AGFA, D.R.P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 231). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 295° (Zers.) (U.; AGFA). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig mit orangegelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (U.), in verd. Natronlauge mit roter Farbe, die auf Zusatz von konz. Natronlauge in Blau umschlägt (U.; AGFA). —  $NH_4C_{13}H_9O_3N_2$ . Hellrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (U.). —  $NaC_{13}H_9O_3N_2$ . Braunrote Nadeln. Löst sich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol mit roter Farbe (U.).

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

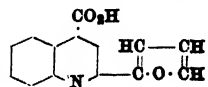
9. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-19}O_3N$ .1. Carbonsäuren  $C_{14}H_9O_3N$ .

1. **2-Phenyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)**  $C_{14}H_9O_3N$ ,  
s. nebenstehende Formel.



**Methylester**  $C_{14}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \cdot \langle \underset{O}{\underset{N}{\text{O}}} \rangle \cdot C \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Nitro-4-benzoyloxybenzoesäure-methylester beim Behandeln mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure unter Kühlung, neben 3-Benzamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (EINHORN, FRYL, A. 311, 71). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Unlöslich in Säuren und Alkaliläugen.

2. **2- $\alpha$ -Furyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2- $\alpha$ -Furyl-cinchoninsäure**  $C_{14}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Furfurol, Brenztraubensäure und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad.

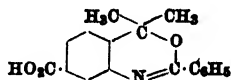


(DOEBNER, A. 242, 285). — Grüngelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 210—215° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol. Löst sich in Säuren mit intensiv gelber Farbe, in Alkaliläugen mit schwacher blauer Fluorescenz. — Gibt bei der trocknen Destillation 2- $\alpha$ -Furyl-chinolin (S. 74). —  $AgC_{14}H_9O_3N$ . Flocken. Schwer löslich. —  $2C_{14}H_9O_3N + AuCl_3$ . Citronengelbe Nadeln. —  $2C_{14}H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

2. **2-[3-Phenyl- $\Delta^2$ -isoxazoliny]-(5)]-benzoesäure**  $C_{14}H_{13}O_3N =$   
 $H_2C = C \cdot C_6H_5$ .

B. Aus  $\omega$ -[Phthalidyl-(3)]-acetophenon bei längerer Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgendem Zusatz von Salzsäure (HAMBURGER, M. 19, 440). — Nadeln. F: 181—182° (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in heißer Soda-Lösung und heißer Kalilauge (H.). — Färbt sich am Licht dunkel (H.). Ist gegen siedende konzentrierte Salzsäure beständig (H.). Verhalten bei der Titration: FULDA, M. 20, 715. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H.).

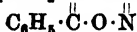
3. **6,6-Dimethyl-2-phenyl-[benzo-1',2':4,5-(1,3-oxazin)]-carbonsäure-(5')<sup>1)</sup>** („Phenylcumazonsäure“)



$C_{17}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxyisopropyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100—120° (WIDMAN, B. 18, 2586). — Krystalle. F: 219—220°. Unlöslich in Wasser. Krystallisiert aus Alkohol mit 0,5  $C_6H_5O$ . —  $C_{17}H_{15}O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

10. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-21}O_3N$ .

3. **Methyl-5-phenyl-4-[2-carboxy-benzyl]-isoxazol**  $C_{14}H_{11}O_3N =$   
 $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C = C \cdot CH_3$ .

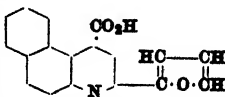


B. Aus 2-[ $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-benzoesäure und Hydroxylamin beim Kochen in absol. Alkohol (BÜLOW, KOCH, B. 37, 588). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 189—190°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton und Eisessig. Leicht löslich in verd. Natriumcarbonat-Lösung.

11. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-25}O_3N$ .

2- $\alpha$ -Furyl-5,6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4),

2- $\alpha$ -Furyl-5,6-benzo-cinchoninsäure („ $\alpha$ -Furfuryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure“)



$C_{18}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Furfurol mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin in Alkohol (DOEBNER, FELBER, B. 27, 2028). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 275°. — Liefert beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt 2- $\alpha$ -Furyl-5,6-benzo-chinolin (S. 83). —  $C_{18}H_{11}O_3N + HCl$ . Braungelbe Nadeln.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## B. Dicarbonsäuren.

### 1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$ .

#### Dicarbonsäuren $C_6H_5O_5N$ .

##### 1. 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4) $C_6H_5O_5N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C - C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$

*B.* Aus Acetylbernsteinsäure-diäthylester beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 15–20° (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1879). Aus 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (s. u.) beim Schütteln mit Natronlauge (SCH., W., *B.* 41, 1257). — Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin (SCH., W., *B.* 41, 1258). Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (SCH., W., *B.* 41, 1259). Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck eine Verbindung  $C_8H_{10}O_5N_2$  (s. u.) (SCH., W., *B.* 41, 1259; 42, 1875). — Kupfersalz. Grünes Pulver. Leicht löslich in Ammoniak und Mineralsäuren (SCH., W., *B.* 41, 1259). — Silbersalz. Krystallinisches Pulver. Ist sehr lichtempfindlich. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen explosionsartig (SCH., W., *B.* 41, 1259).

Verbindung  $C_8H_{10}O_5N_2$ , dimolekulares Cyanacetone(?). Das Molekulargewicht ist in Benzol bestimmt (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1876). — *B.* Bei der Vakuumdestillation von 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4) (s. o.) (SCH., W., *B.* 41, 1259; 42, 1876). — Eigentümlich riechendes Öl.  $Kp_{10}$ : 103–105°. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Gibt beim Aufbewahren ein festes Polymeres des Cyanacetons (Bd. III, S. 659).

##### 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{10}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C - C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ $\begin{array}{c} | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$

*B.* Beim Schütteln von  $\alpha'$ -Nitroso- $\alpha$ -acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Natriumdicarbonat-Lösung (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1901). Aus Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,525) bei 0° (SCH., W., *B.* 41, 1255). — Tafeln (aus Alkohol). F: 56–57°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Äthylbromid und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure (SCH., W., *B.* 41, 1256).

##### 2. 2-Methyl-oxazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_6H_5O_5N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C - N \\ | \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

##### 2-Methyl-thiazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_6H_5O_5NS = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C - N \\ | \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ *B.* Aus

Chloroxalessigsäurediäthylester und Thioacetamid beim Erwärmen und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (RUBLEW, *A.* 269, 268). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). F: 169° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sehr schwer löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen auf 170–172° 2-Methyl-thiazol-carbonsäure-(5) (S. 316). —  $BaC_6H_5O_5NS + 2H_2O$ . Nadeln. Wird beim Erhitzen auf 130° wasserfrei. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. —  $HgC_6H_5O_5NS + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

### 2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$ .

##### 2.6-Dimethyl-4- $\alpha$ -furyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), $\gamma$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $N\gamma$ -dihydro- $\alpha\alpha'$ -lutidin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure $C_{13}H_{13}O_5N$ , s. obestehende Formel (R = H).

Diäthylester  $C_{17}H_{21}O_5N$ , s. obestehende Formel (R =  $C_2H_5$ ). *B.* Aus 1 Mol Furfural und 2 Mol Acetessigester beim Erwärmen in alkoh. Ammoniak auf 40° (SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 1608; HEIBER, *B.* 25, 2406). Aus  $\alpha$ -Furyliden-acetessigsäure-Äthylester bei Einw. von alkoh. Ammoniak (RUHEMANN, *Soc.* 88, 378). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (SCH., P.; R.), 163,5–164,5° (H.). — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung das Nitrat des  $\gamma$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $\alpha\alpha'$ -lutidin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure-diäthylesters (S. 328) (H.).

3. Dicarbonsäuren  $C_n H_{2n-15} O_5 N$ .

**2.6-Dimethyl-4- $\alpha$ -furyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5),**  $H_3C \cdot CO_2 \cdot R$    
 **$\gamma$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $\alpha\alpha'$ -lutidin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure  $C_{13} H_{11} O_5 N$ ,**  
 s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**Diäthylester  $C_{17} H_{19} O_5 N$ ,** s. nebenstehende Formel ( $R = C_2 H_5$ ).  $H_3C \cdot CO_2 \cdot R$   
**B.** Das Nitrat entsteht aus  $\gamma$ -[ $\alpha$ -Furyl]- $N$ - $\gamma$ -dihydro- $\alpha\alpha'$ -lutidin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 327) in Alkohol beim Behandeln mit salpetriger Säure (HEIBER, B. 25, 2406). — F: 40–41°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Färbt sich am Licht gelb. —  $C_{17} H_{19} O_5 N + HNO_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118,5–119° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Wasser. —  $2C_{17} H_{19} O_5 N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Alkohol).

## C. Oxy-carbonsäuren.

## 1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren  $C_n H_{2n-5} O_4 N$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_5 H_7 O_4 N$ .

**1. 5-Oxy-3-methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)**  $C_5 H_7 O_4 N =$   $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$   
 ist desmotrop mit 3-Methyl-isoxazon-(5)-carbonsäure-(4), S. 336.

**5-Äthoxy-3-methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester  $C_9 H_{11} O_4 N =$**   
 $C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot C - C \cdot CH_3$ . **B.** Aus dem Silbersalz des 3-Methyl-isoxazon-(5)-carbonsäure-(4)-  
 $C_2 H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot N$  äthylesters beim Erwärmen mit Äthyljodid in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (PALAZZO, G. 34 I, 466). — Nadeln (aus Wasser). F: 80°.

**2. 2-Oxy-4-methyl-oxazol-carbonsäure-(5)**  $C_5 H_7 O_4 N =$   $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \quad \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot C \cdot OH \end{array}$

**2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_5 H_7 O_3 NS =$   $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ | \quad \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot OH \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5), S. 337.

**Bis-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(3)]-äther, {Bis-[4-methyl-thiazolyl-(3)]-äther} - dicarbonsäure - (5.5') - diäthylester  $C_{14} H_{14} O_6 N_2 S_2 =$**

$CH_3 \cdot C - N \quad N - C \cdot CH_3$   
 $C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot O \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . **B.** Neben 4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5)-  
 äthylester beim Behandeln von  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester mit Bariumrhodanid in Alkohol (HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3132; ZÜRCHEK, A. 250, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**Bis-[4-methyl-5-hydroxylaminoformyl-thiazolyl-(3)]-äther, {Bis-[4-methyl-thiazolyl-(3)]-äther} - bis - formhydroxamsäure - (5.5')  $C_{15} H_{16} O_5 N_4 S_2 =$**

$CH_3 \cdot C - N \quad N - C \cdot CH_3$   
 $HO \cdot NH \cdot OC \cdot C \cdot S \cdot C \cdot O \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw. desmotrope Formen. **B.** Beim Behandeln  
 von 4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester mit Hydroxylamin in Alkohol (ZÜRCHEK, A. 250, 284). — Prismen (aus Alkohol). Wird bei 180° schwarz; F: 215–220° (Zers.). Kaum löslich in Wasser, Äther und Benzol. Löslich in Natronlauge.

2.  $\beta$ -[3-Oxy-isoxazolyl-(5)]-propionsäure  $C_7 H_7 O_4 N =$ 

**$\beta$ -[3-Methoxy-isoxazolyl-(5)]-propionsäure  $C_7 H_7 O_4 N =$**   
 $\begin{array}{c} HC - C \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$

**B.** Aus  $\beta$ -[3-Chlor-isoxazolyl-(5)]-propionsäure oder der

entsprechenden Bromverbindung beim Kochen mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, LANDERS, A. 369, 307). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 100°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure ein Nitroderivat (s. u.).

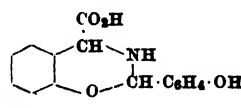
Methylester  $C_9H_{11}O_4N = \begin{array}{c} HC-C \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Kochen der Säure (S. 328) mit methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, LANDERS, A. 369, 307). — F: 56—57°.

$\alpha$ -Nitro- $\{\beta$ -[3-methoxy-isoxazolyl-(5)]-propionsäure $\}$   $C_9H_9O_6N_2 = C_7H_5O_4N(NO_2)$ . B. Beim Eindampfen der Säure (S. 328) mit konz. Salpetersäure (THIELE, LANDERS, A. 369, 308). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 136—138°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Die wäßr. Lösung gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure und Natronlauge zuerst eine dunkelviolette, dann eine hellweinrote bis rotgelbe Färbung.

## b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$ .

2-[2-Oxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)  $C_{15}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

3-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-4-cyan-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin  $C_{11}H_{15}O_3N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH(CN) \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ O-CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. ROHDE, SCHÄTTEL, B. 43 [1910], 2276. — B. Beim Schütteln einer alkoh. Lösung von Salicylanilin mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid bei gewöhnlicher Temperatur (SCHWAB, B. 34, 839; R., SCHÄ.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.



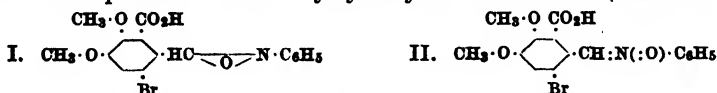
## 2. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$ .

Noropiansäure-isoxim  $C_9H_9O_5N$ , s. nebenstehende Formel.

N-Phenyl-opiansäureisoxim  $C_{16}H_{15}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot HC \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} N \cdot C_6H_5$  bzw.  $HO_2C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von Opiansäure mit Phenylhydroxylamin in Alkohol (BISTRZYCKI, HERBST, B. 34, 1017). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Leicht löslich in verd. Soda-Lösung.

N-Phenyl-bromopiansäureisoxim  $C_{16}H_{14}O_5NBr$ , Formel I bzw. II<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von Bromopiansäure mit Phenylhydroxylamin in Alkohol (BISTRZYCKI, HERBST,

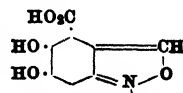


B. 34, 1019). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in kaltem Aceton sowie in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ .

5.6-Dioxy- $\beta$ - $\gamma$ -benzisoxazol-carbonsäure-(4), 5.6-Dioxy-anthranil-carbonsäure-(4)  $C_9H_7O_5N$ , s. nebenstehende Formel.

5-Oxy-6-methoxy-anthranil-carbonsäure-(4)  $C_9H_7O_5N = (HO_2C)(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2 \cdot \begin{array}{c} CH \\ | \\ N \\ | \\ O \end{array}$ . B. Bei der Reduktion von Methyläthernitronoropiansäure (Bd. X, S. 996) mit Zinnchlorür und Salzsäure (ELBEL, B. 19, 2307). — Nadeln (aus



<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 1.

verd. Alkohol). F: 174—175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die Lösungen in Alkalilauge werden schon in der Kälte allmählich gelb. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der (nicht näher beschriebenen) 6-Amino-3-oxo-4-methoxy-phthalsäure [gelbe Blättchen]. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 5'-Methoxy-4'-acetoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3') (S. 354).

**5.6-Dimethoxy-anthranil-carbonsäure-(4)** („Anhydro-[6-amino-hemipin-säure]“)  $C_{10}H_8O_5N = (HO_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H < \underset{N}{CH} > O$ . B. Bei der Reduktion von Nitro-opiansäure (Bd. X, S. 996) mit Zinnchlorür und Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 362; vgl. LIEBERMANN, *B.* **19**, 351) oder mit Ammoniumsulfid (P.). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 200° (Zers.) (L., *B.* **19**, 2275 Anm.; GRÜNE, *B.* **19**, 2299). Ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol; leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure (P.). — Wird in alkal. Lösung von Natriumamalgam nicht angegriffen (P.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der 6-Amino-3.4-dimethoxy-phthalsäure (P.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4'.5'-Dimethoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3') (S. 354) (L., *B.* **19**, 2289). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol erhält man eine Verbindung  $C_{16}H_{13}O_5N_2$  (s. u.) (L., *B.* **19**, 2275). —  $KC_{10}H_8O_5N$ . Krystallpulver (G., *B.* **19**, 2300) —  $AgC_{10}H_8O_5N$ . Niederschlag (G.). —  $Ba(C_{10}H_8O_5N)_2 + 6H_2O$ . Nadeln (P.).

Verbindung  $C_{16}H_{13}O_5N_2$  („Aminohemipinphenylhydrazid“). B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2275). — Pyramiden (aus Alkohol oder Benzol). Tetragonal (FOCK, *B.* **19**, 2275; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 829). F: 222° (L.). Schwer löslich in Alkohol; löslich in rauchender Salzsäure und in konz. Schwefelsäure (L.).

**Methylester**  $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H < \underset{N}{CH} > O$ . B. Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (GRÜNE, *B.* **19**, 2300). — F: 127°.

**Äthylester**  $C_{13}H_{13}O_5N = (C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H < \underset{N}{CH} > O$ . B. Analog dem Methylester (GRÜNE, *B.* **19**, 2300). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

### 3. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**4-Oxy-isoxazol-dicarbonssäure-(3.5)** bzw. **4-Oxo-isoxazolin-dicarbonssäure-(3.5)**, **Isxazolone-(4)-dicarbonssäure-(3.5)**  $C_6H_5O_6N =$

$HO-C \equiv C \cdot CO_2H$  bzw.  $OC \equiv C \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester (s. u.) entsteht beim Behandeln einer Lösung von Acetondicarbonsäurediäthylester in Ligroin mit überschüssigem Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure sowie bei Einw. von salpetriger Säure auf  $\alpha$ -Oximino-aceton- $\alpha'$ -dicarbonssäure-diäthylester; man verseift ihn durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **24**, 860). — Prismen mit  $2H_2O$  (aus Wasser). F: 183° bis 184° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt in Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. —  $NaC_6H_5O_6N + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). —  $Ag_2C_6H_5O_6N$ . Krystalle.

**4-Methoxy-isoxazol-dicarbonssäure-(3.5)**  $C_8H_9O_6N =$   $CH_3 \cdot O-C \equiv C \cdot CO_2H$  bzw.  $HO_2C \cdot C \equiv C \cdot O-N$ . B. Der Diäthylester (S. 331) entsteht beim Erhitzen von 4-Oxy-isoxazol-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester mit Methyljodid in Äther; man verseift ihn durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **24**, 864). — Nadeln mit  $1 H_2O$  (aus Essigester + Ligroin). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln. —  $NaC_8H_9O_6N + 2H_2O$ . Säulen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. —  $Ag_2C_8H_9O_6N$ . Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

**4-Oxy-isoxazol-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester** bzw. **Isxazolone-(4)-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester**  $C_8H_{11}O_6N =$   $HO-C \equiv C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O-C \equiv C \cdot O-N$  bzw.  $OC \equiv C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°

bis 105° (v. Pechmann, B. 24, 860). — Destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Salpetersäure und nachfolgenden Einw. von Phenylhydrazin Mesoxalsäure-monoäthylester-phenylhydrazon. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

4-Methoxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester  $C_{10}H_{13}O_6N =$   
 $CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$   
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot O \cdot N$ . B. s. S. 330 bei der Säure. — Nadeln. F: 31° (v. Pechmann, B. 24, 864). Kp<sub>10</sub>: 200—210°.

4-Acetoxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester  $C_{11}H_{13}O_7N =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 4-Oxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5)-  
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot O \cdot N$   
 diäthylester mit Essigsäureanhydrid (v. Pechmann, B. 24, 862). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42°. Destillierbar.

#### 4. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

2.6-Dioxy-4- $\alpha$ -furyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)  $C_{11}H_7O_7N$ , s. nebenstehende Formel.

Dinitril, 2.6-Dioxy-3.5-dicyan-4- $\alpha$ -furyl-pyridin  $C_{11}H_5O_7N_3 =$   
 $NC_2(OH)_2(CN)_2 \cdot C_4H_3O_2$ . B. Bei Einw. von Furfurol auf Cyanessigsäure.  $HO \cdot CO_2H$   
 äthylester in Gegenwart von Ammoniak (Guareschi, C. 1899 II, 118). — Nadeln mit 3 H<sub>2</sub>O.  
 Schmilzt wasserfrei bei 260—265° (Zers.). Löslich in warmem Wasser. —  $NH_4C_{11}H_5O_7N_3$ .  
 Nadeln. Löslich in ca. 500 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser. —  
 $Cu(C_{11}H_5O_7N_3)_2$ . —  $CuC_{11}H_5O_7N_3$ . Gelbgrüne Nadeln. —  $Cu(C_{11}H_5O_7N_3)_2 + CuC_{11}H_5O_7N_3 +$   
 $6NH_3 + H_2O$ . Graublau Nadeln.

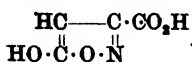
### D. Oxo-carbonsäuren.

#### 1. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

##### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$

##### 1. Oxo-carbonsäuren $C_4H_3O_4N$ .

1. 5-Oxo-isoxazol-in-carbonsäure-(3), Isoxazol-on-(5)-carbonsäure-(3)  
 bzw. 5-Oxy-isoxazol-carbonsäure-(3)  $C_4H_3O_4N =$   $H_2C \cdot C \cdot CO_2H$  bzw.  
 $OC \cdot O \cdot N$



Äthylester  $C_6H_7O_4N =$   $H_2C \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $HC \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der  
 $OC \cdot O \cdot N$   $HO \cdot C \cdot O \cdot N$   
 niedrigschmelzenden Form des Isonitrosobernsteinsäuremonoäthylesters (Bd. III, S. 781)  
 beim Schmelzen oder beim Aufbewahren im Vakuum über konz. Schwefelsäure (Prutti,  
 G. 18, 468).

Hydroxylamid  $C_4H_4O_4N_2 =$   $H_2C \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $HC \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot OH$   
 $OC \cdot O \cdot N$   $HO \cdot C \cdot O \cdot N$   
 bzw. weitere desmotrope Formen. B. Das Ammoniumsalz entsteht aus Oxalessigester bei  
 Einw. schwach ammoniakalischer Hydroxylamin-Lösung in der Kälte, anschließend  
 Einleiten von Ammoniak bei 0° und Aufbewahren in der Kälte (Hantzsch, Urbahn, B.  
 28, 760). —  $NH_4C_4H_4O_4N_2$ . Prismen (aus verd. Ammoniak). F: 156—160° (Zers.). Unlöslich  
 in Alkohol. Färbt sich an der Luft, rascher in Lösung erst gelblich, dann rot. Gibt bei der  
 Einw. von 1 Mol Natriumnitrit und verd. Salzsäure in der Kälte Isonitroso-cyan-essigsäure



(Bd. III, S. 774). Beim Kochen mit Alkalilauge erhält man 4-Oxy-furazan-essigsäure-(3) (Syst. No. 4602). Reduziert Fehling'sche Lösung in der Wärme und gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung. Gibt mit Kupfersulfat ein in Essigsäure lösliches, grünes Kupfersalz, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag und mit Bleiacetat eine gelbe Fällung.

2. 5-Oxo-isoxazolin-carbonsäure-(4), Isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)

bezw. 5-Oxy-isoxazol-carbonsäure-(4)  $C_4H_5O_4N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC - CH \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bezw.

$HO_2C \cdot C = CH$  bezw.  $HO_2C \cdot C - CH$   
 $| \quad |$   $| \quad |$   
 $OC \cdot O \cdot NH$   $HO \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot N$

Äthylester  $C_6H_9O_4N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC - CH \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bezw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = CH$  bezw.  
 $| \quad |$   $| \quad |$   
 $OC \cdot O \cdot NH$   $HO \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot N$

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C - CH$   $HO \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot N$ . B. Man versetzt eine alkoh. Suspension des Natriumsalzes des  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters mit 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser, fügt wenig Soda zu und erhitzt auf dem Wasserbad (RUHEMANN, B. 30, 1085, 2031). Aus Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester beim Aufbewahren mit 2,5 Mol Hydroxylamin in wäbrig-alkoholischer Lösung und folgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (CLAISEN, HAASE, A. 297, 81; CL., B. 30, 1481). — Prismatische Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 183—185° (Zers.), bei langsamem Erhitzen zwischen 160° und 165° (CL., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser; löst sich leicht in Ammoniak, Alkalilauge und Kaliumacetat-Lösung und wird hieraus auf Zusatz von Mineralsäuren wieder gefällt (CL., H.; R.). Erweist sich gegenüber Phenolphthalein als einbasische Säure (CL., H.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Kohlendioxyd, Alkohol und Malonsäure (R.). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 2-Methyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (s. u.) (CL., H.; R.). — Gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung, die auf Zusatz von Kaliumacetat wieder verschwindet (CL., H.; R.). —  $NH_4C_4H_5O_4N$ . Nadeln (R.). —  $AgC_4H_5O_4N$ . Nadeln oder Blättchen (aus Wasser) (CL., H.; R.). Verpufft beim Erhitzen (R.). — Schwermetallsalze: R.; CL., H.

2-Methyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester  $C_7H_9O_4N =$

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = CH$   $OC \cdot O \cdot N \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid beim Erhitzen im Rohr auf 100° (CLAISEN, HAASE, A. 297, 84; RUHEMANN, B. 30, 1086). — Prismen (aus Alkohol). F: 96—97° (CL., H.; R.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (R.). Die wäbr. Lösung reagiert gegenüber Lackmus neutral (R.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Kohlendioxyd, Alkohol, Methylamin und Malonsäure (CL., H.; R.).

2-Äthyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester  $C_8H_{11}O_4N =$

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = CH$   $OC \cdot O \cdot N \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz des Isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters und Äthyljodid in Äther bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad (CLAISEN, HAASE, A. 297, 83). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 46°. Unlöslich in Alkalicarbonatlösung und Alkalilauge.

3. 5-Oxo-oxazolin-carbonsäure-(2), Oxazolon-(5)-carbonsäure-(2)

$C_4H_5O_4N = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$

5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2) (P) bezw. 5-Acetamino-thiazol-carbon-

säure-(3) (P)  $C_5H_7O_3N_2S = \begin{array}{c} H_2C - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : C \cdot S \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H \end{array}$  (?) bezw.  $\begin{array}{c} HC - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH : C \cdot S \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H \end{array}$  (?).

B. Aus dem entsprechenden Amid (S. 333) bei der Hydrolyse mit siedender verdünnter Kalilauge (HELLING, B. 36, 3549). Bei der Einw. der äquivalenten Menge alkal. Blei-Lösung auf Acetylchrysean (S. 335) in 30%iger Natronlauge und nachfolgendem Kochen (H.). — Mikroskopische Nadeln. F: 166° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig; sehr leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen auf 170—180° 5-Acetimino-thiazolin (S. 157). — Beim Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid entsteht der Methylester (S. 333). —  $NaC_5H_7O_3N_2S$ . Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Silbersalz. Amorpher Niederschlag.

**Methylester**  $C_4H_5O_2N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array} (?) \text{ bzw. } \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array} (?)$$
 *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Methyljodid (HELLSING, *B.* 36, 3550). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 178° (Zers.). Leicht löslich in Äther und Alkohol.

**Amid**  $C_4H_5O_2N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} (?) \text{ bzw. } \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} (?)$$
 *B.* Aus 2-Cyan-thiazolon-(5)-acetimid(?) (s. u.) bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd und etwas Kalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung (HELLSING, *B.* 36, 3549). — Gelbe Tafeln. Zersetzt sich bei 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Wasser; leicht löslich in Salzsäure.

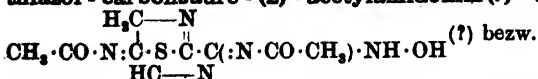
**5-Imino-thiazolin-carbonsäure-(2)-nitril(?)**, **2-Cyan-thiazolon-(5)-imid(?)** bzw. **5-Amino-thiazol-carbonsäure-(2)-nitril(?)**, **5-Amino-2-cyan-thiazol(?)**  $C_4H_3N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ HN : \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CN \end{array} (?) \text{ bzw. } \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ H_2N \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CN \end{array} (?)$$
 *B.* Aus Chrysean (S. 334) in wäßr. Suspension beim Kochen mit Silbersulfat (HELLSING, *B.* 33, 1778). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). *F*: 103° (H., *B.* 33, 1778). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Benzol; färbt sich am Licht rot (H., *B.* 33, 1778). — Die alkoh. Lösung gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von wenig konz. Ammoniak Chrysean (H., *B.* 36, 3551). Beim Behandeln mit Hydroxylamin entsteht 5-Imino-thiazolin-carbonsäure-(2)-amidoxim(?) (H., *B.* 33, 1779). Bei der Einw. von Benzaldehyd in siedendem Alkohol erhält man 5-Benzal-amino-2-cyan-thiazol(?) (H., *B.* 36, 3549). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht 2-Cyan-thiazolon-(5)-acetimid(?) (s. u.) (H., *B.* 33, 1779). —  $C_4H_3N_2S + AgNO_3$ . Nadeln. Verpufft beim Erhitzen; sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (H., *B.* 33, 1779). —  $C_4H_3N_2S + HgCl_2$ . Hellgelbe Nadeln. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (H., *B.* 33, 1779).

**5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-nitril(?)**, **2-Cyan-thiazolon-(5)-acetimid(?)** bzw. **5-Acetamino-thiazol-carbonsäure-(2)-nitril(?)**, **5-Acetamino-2-cyan-thiazol(?)**  $C_6H_5ON_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CN \end{array} (?) \text{ bzw. } \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CN \end{array} (?)$$
 *B.* Beim Erwärmen von 2-Cyan-thiazolon-(5)-imid(?) mit überschüssigem Acetanhydrid (HELLSING, *B.* 33, 1779). Aus Acetylchrysean (S. 335) bei der Einw. von Silbernitrat in Alkohol (H., *B.* 33, 1779). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 189° (H., *B.* 33, 1779). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther (H., *B.* 33, 1779). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd und etwas Kalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung 5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-amid(?) (s. o.) (H., *B.* 36, 3549). Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff entsteht Acetylchrysean (H., *B.* 36, 3552).

**5-Imino-thiazolin-carbonsäure-(2)-amidoxim(?)** bzw. **5-Amino-thiazol-carbonsäure-(2)-amidoxim(?)**  $C_4H_5ON_4S =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ HN : \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot OH \end{array} (?) \text{ bzw. } \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ H_2N \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot OH \end{array} (?)$$
 *B.* Aus 2-Cyan-thiazolon-(5)-imid(?) (s. o.) beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol (HELLSING, *B.* 33, 1779). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen auf 166°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid 5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-acetylamidoxim(?).

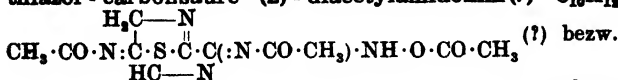
**5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-amidoxim(?)** bzw. **5-Acetamino-thiazol-carbonsäure-(2)-amidoxim(?)**  $C_6H_5ON_4S =$  
$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot OH \end{array} (?) \text{ bzw. } \begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot OH \end{array} (?)$$
 *B.* Aus 2-Cyan-thiazolon-(5)-acetimid(?) (s. o.) beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol (HELLSING, *B.* 33, 1780). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). *F*: 218° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform.

**5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-acetylamidoxim(?)** bzw. **5-Acetimino-thiazol-carbonsäure-(2)-acetylamidoxim(?)**  $C_8H_{10}O_3N_2S =$



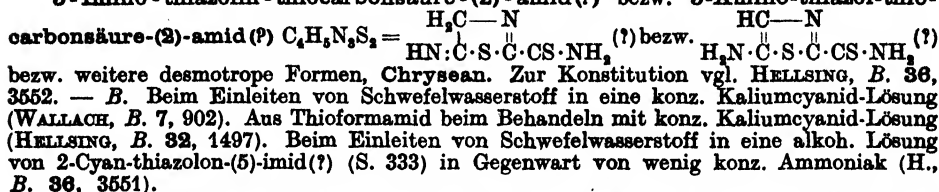
$\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C(N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot OH \end{array} \quad (?)$  bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Imino-thiazolin-carbonsäure-(2)-amidoxim(?) (S. 333) bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid (HELLSING, *B.* 33, 1780). — Nadeln. Schmilzt bei 94°, erstarrt wieder, schmilzt bei weiterem Erhitzen bei 165°, erstarrt abermals und schmilzt schließlich bei 237° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

**5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-diacetylamidoxim(?)** bzw. **5-Acetimino-thiazol-carbonsäure-(2)-diacetylamidoxim(?)**  $C_{10}H_{12}O_4N_2S =$



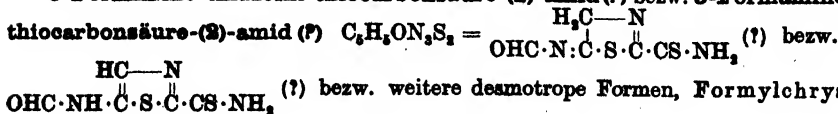
$\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C(N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \quad (?)$  bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-amidoxim(?) (S. 333) beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (HELLSING, *B.* 33, 1780). — Krystalle. Schmilzt bei 170°, erstarrt dann und schmilzt bei weiterem Erhitzen bei 230° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

**5-Imino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-amid(?)** bzw. **5-Amino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-amid(?)**  $C_4H_6N_2S_2 =$



bzw. weitere desmotrope Formen, Chrysean. Zur Konstitution vgl. HELLSING, *B.* 36, 3552. — *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konz. Kaliumcyanid-Lösung (WALLACH, *B.* 7, 902). Aus Thioformamid beim Behandeln mit konz. Kaliumcyanid-Lösung (HELLSING, *B.* 32, 1497). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 2-Cyan-thiazolon-(5)-imid(?) (S. 333) in Gegenwart von wenig konz. Ammoniak (*H.*, *B.* 36, 3551). Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 204° (Zers.) (HELLSING, *B.* 33, 1774). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; löslich in Säuren und Alkaliläugen (WALLACH, *B.* 7, 903; *H.*, *B.* 33, 1774). — Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure und Oxalsäure, von Kaliumpermanganat zu Schwefel und Oxalsäure oxydiert (*H.*, *B.* 33, 1775). Eine wäsr. Aufschlammung von Chrysean liefert beim Kochen mit Silbersulfat 2-Cyanthiazolon-(5)-imid(?) (S. 333) (*H.*, *B.* 33, 1778). Beim Erwärmen der wäsr. Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd entstehen Quecksilbersulfid und basisches Quecksilbercyanid (W.). Eine wäsr. Lösung von Chrysean gibt beim Behandeln mit nitrosen Gasen einen roten Niederschlag (etwas löslich in Alkohol und Äther mit roter Farbe, sehr schwer in Wasser; sehr leicht löslich in Alkaliläugen) (W.). Chrysean zersetzt sich beim Kochen mit verd. Säuren und Alkaliläugen (*H.*, *B.* 33, 1775). Gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad 5-Benzal-amino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-amid(?) (Syst. No. 4385); reagiert analog mit Cuminol, Salicylaldehyd und Furfurol (*H.*, *B.* 33, 1776). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad erhält man 5-Acetimino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-amid(?) (S. 335) (*H.*, *B.* 33, 1776), bei längerem Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid ein Diacetylderivat  $C_8H_{10}O_4N_2S_2$  [rotbraune Schuppen (aus Alkohol oder Essigester); *F.* 216° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester; sehr leicht löslich in Alkaliläugen; spaltet beim Kochen mit Alkaliläugen eine Acetylgruppe ab] (*H.*, *B.* 36, 3547; vgl. *H.*, *B.* 33, 1778). — Eine schwefelsaure oder salzsaure Lösung von Chrysean färbt Fichtenholz rot (W.). — Salze: *H.*, *B.* 33, 1775. —  $Cu(C_4H_6N_2S_2)_2$ . Olivbraune, mikroskopische Prismen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Cu(C_4H_6N_2S_2)_2 + 4H_2O$ . Hellbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $C_4H_6N_2S_2 + HgCl_2$ . Gelbbraune Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_4H_6N_2S_2 + C_6H_5O_4N_3$ . Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol.

**5-Formimino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-amid(?)** bzw. **5-Formamino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-amid(?)**  $C_5H_8ON_2S_2 =$



$\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ OHC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CS \cdot NH_2 \end{array} \quad (?)$  bzw. weitere desmotrope Formen, Formylchrysean. *B.*

Aus Chrysean beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (HELLSING, *B.* 36, 3547). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 210°. Schwer löslich in Essigester und Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol.

**5-Acetimino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-amid (?)** bzw. **5-Acetamino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-amid (?)**  $C_5H_7ON_2S_2 =$   $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot N : C : S : C : CS \cdot NH_2 \end{array}$  (?) bzw.

$\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH : C : S : C : CS \cdot NH_2 \end{array}$  (?) bzw. weitere desmotrope Formen, Acetylchrysean. *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf 2-Cyan-thiazolon-(5)-acetimid (?) (HELLSING, *B.* 36, 3552). Aus Chrysean beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (H., *B.* 33, 1776). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Beginnt bei 214° sich zu zersetzen und schmilzt bei 237°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Silbernitrat in Alkohol 5-Acetimino-thiazolin-carbonsäure-(2)-nitril (?) (S. 333) (H., *B.* 33, 1779).

**5-Benzimino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-amid (?)** bzw. **5-Benzamino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-amid (?)**  $C_{11}H_9ON_2S_2 =$   $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C : S : C : CS \cdot NH_2 \end{array}$  (?) bzw.

$\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH : C : S : C : CS \cdot NH_2 \end{array}$  (?) bzw. weitere desmotrope Formen, Benzoylchrysean. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol geschmolzenem Benzoesäureanhydrid auf Chrysean (HELLSING, *B.* 36, 3547). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (Zers.). Löslich in Essigester und Alkohol, unlöslich in Wasser.

**5-Imino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-iminomethyläther (?)** bzw. **5-Amino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-iminomethyläther (?)**  $C_5H_7N_2S_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ HN : C : S : C : C(S \cdot CH_3) : NH \end{array}$  (?) bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ H_2N \cdot C : S : C : C(S \cdot CH_3) : NH \end{array}$  (?). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Chrysean beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol (HELLSING, *B.* 36, 3546). —  $C_5H_7N_2S_2 + HI$ . Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Benzol). Beginnt von 180° an sich zu zersetzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich bei der Einw. von Alkalilaugen unter Entwicklung von Mercaptangeruch.

**4. 2-Oxo-oxazolin-carbonsäure-(4), Oxazolon-(2)-carbonsäure-(4)**  $C_4H_4O_4N =$   $\begin{array}{c} HO_2C-C-NH \\ | \\ HC \cdot O \cdot CO \end{array}$

**2-Imino-thiazolin-carbonsäure-(4) bzw. 2-Amino-thiazol-carbonsäure-(4)**  $C_4H_4O_4N_2S =$   $\begin{array}{c} HO_2C-C-NH \\ | \\ HC \cdot S : C : NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HO_2C-C-N \\ | \\ HC \cdot S : C : NH_2 \end{array}$ , Sulfuvinursäure. Zur Konstitution vgl. STREUDE, *A.* 261, 27. — *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Dibrombrenztraubensäure und Thioharnstoff beim Erwärmen in wenig Wasser (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 74), ferner aus Tribrombrenztraubensäure beim Verreiben mit 0,5—0,7 Tln. Thioharnstoff (BÖTTINGER, *Ar.* 232, 350); man zerlegt es durch Wasser (Bö.) oder Alkali (N., S.). — Tafeln oder Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus Wasser) (N., S.; vgl. Bö.). Bräunt sich von 234° an und schmilzt bei 244—245° (Bö.). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in Äther; leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen (N., S.). Die wäßr. Lösungen neigen dazu, gelatinös zu erstarren (Str.). — Reduziert alkalische Kupfer-Lösung in der Kälte (N., S.; Bö.). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit konz. Alkalilaugen (N., S.). — Die wäßr. Lösung von Sulfuvinursäure gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine violette Färbung (N., S.; Bö.). —  $C_4H_4O_4N_2S + HCl$ . Krystalle (aus Wasser) (N., S.). F: 245° (Zers.) (Str.). —  $C_4H_4O_4N_2S + HBr$ . Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (N., S.). —  $C_4H_4O_4N_2S + HNO_3 + H_2O$ . Nadeln (N., S.). —  $Mg(C_4H_4O_4N_2S)_2$ . Blättchen (N., S.). —  $Ca(C_4H_4O_4N_2S)_2$ . Blättchen oder Tafeln (N., S.). —  $Zn(C_4H_4O_4N_2S)_2$ . Nadeln (N., S.).

**Äthylester**  $C_6H_8O_4N_2S =$   $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C-NH \\ | \\ HC \cdot S : C : NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C-N \\ | \\ HC \cdot S : C : NH_2 \end{array}$  *B.*

Aus Brenztraubensäureäthylester (aus Brenztraubensäureäthylester beim Kochen mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff) bei der Kondensation mit 1 Mol Thioharnstoff und Zersetzen des entstandenen Hydrobromids mit Ammoniak (STREUDE, *A.* 261, 26). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 173°. Fast unlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Kocht man mit Kalilauge, bis sich der Ester gelöst hat, so entsteht Sulfuvinursäure.

2. Oxo-carbonsäuren  $C_5H_5O_4N$ .

1. *5-Oxo-3-methyl-isoxazolin-carbonsäure-(4)*, *3-Methyl-isoxazolin-(5)-carbonsäure-(4)* bzw. *5-Oxy-3-methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)*  $C_5H_5O_4N =$   
 $HO_2C \cdot HC - C \cdot CH_3$  bzw.  $HO_2C \cdot C - C \cdot CH_3$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N}$  bzw.  $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N}$

Äthylester  $C_7H_9O_4N =$   $C_5H_5 \cdot O_2C \cdot HC - C \cdot CH_3$  bzw.  $C_5H_5 \cdot O_2C \cdot C - C \cdot CH_3$  Zur  
 $OC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N}$  bzw.  $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{N}$

Konstitution vgl. PALAZZO, R. A. L. [5] 14 II, 251; G. 36 I, 610. — B. Beim Erwärmen von 1 Mol 2,6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 2 Mol Hydroxylamin und 1 Mol Natriumcarbonat in wenig Wasser auf dem Wasserbad (P., R. A. L. [5] 11 I, 563; G. 34 I, 458). Aus äquimolekularen Mengen Acetylmalonsäurediäthylester und Hydroxylamin in Methanol (P., SALVO, R. A. L. [5] 14 II, 253; G. 36 I, 613). Aus 1 Mol Diacetylmalonsäurediäthylester und 2 Mol Hydroxylamin in Methanol (P., CARAFELLE, R. A. L. [5] 14 II, 287; G. 36 I, 616). — Bitter schmeckende Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus verd. Salzsäure); wird im Vakuum über Schwefelsäure krystallwasserfrei; wasserfreie Krystalle (aus Alkohol + Benzol) vom Schmelzpunkt 166°; zersetzt sich heftig oberhalb des Schmelzpunktes (P.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, Aceton, Eisessig und kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol; schwer löslich in Mineralsäuren; ist flüchtig mit Wasserdampf; die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (P.). Verhält sich beim Titrieren mit Kalilauge wie eine einbasische Säure (P.). — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat Oxalsäure, Essigsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure (P., G. 34 I, 472). Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht (P.). Absorbiert Brom in essigsaurer Lösung (P.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 1 Mol Äthyljodid (P.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen Alkohol, Kohlendioxyd und Essigsäure (P.). Das Silbersalz liefert beim Erwärmen mit Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-3-methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 328) (P.). — Gibt mit Ferrichlorid eine blutrote Färbung (P.). —  $AgC_5H_5O_4N$ . Weißer Niederschlag, der am Licht violett wird (P.). Wird bei 130° gelb, zersetzt sich bei 200—220°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Ammoniak.

2. *[2-Oxo-oxazoln-yl-(4)]-essigsäure*, *Oxazoln-(2)-essigsäure-(4)*  
 $C_5H_5O_4N =$   $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C - NH$   
 $HC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{CO}$

*[2-Imino-thiazoln-yl-(4)]-essigsäure* bzw. *[2-Amino-thiazoln-yl-(4)]-essigsäure*  
 $C_5H_5O_4N_2S =$   $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C - NH$  bzw.  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C - N$   
 $HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH$  bzw.  $HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH_2$  B. Beim Erwärmen von *[2-Amino-thiazoln-yl-(4)]-essigsäure-äthylester* (s. u.) mit Kalilauge (STEUDE, A. 261, 32). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle, die meist wasserfrei sind, zuweilen aber 2  $H_2O$  enthalten. F: ca. 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen in saurer Lösung entsteht 2-Amino-4-methylthiazol (S. 159).

Äthylester  $C_7H_{11}O_4N_2S =$   $C_5H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C - NH$  bzw.  $C_5H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C - N$   
 $HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH$  bzw.  $HC \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH_2$

B. Bei der Einw. von 1 Mol Thioharnstoff auf 1 Mol  $\gamma$ -Brom-acetessigsäureäthylester in Alkohol ohne Wärmezufuhr (STEUDE, A. 261, 30) oder auf 1 Mol  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäureäthylester in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (LESPIEAU, C. r. 138, 422; Bl. [3] 33, 464). — Krystalle (aus Benzol). F: 94° (St.; L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Säuren (St.).

3. *5-Oxo-2-methyl-oxazolin-carbonsäure-(4)*, *2-Methyl-oxazoln-(5)-carbonsäure-(4)*  $C_5H_5O_4N =$   $HO_2C \cdot HC - N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH_3$

*5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)* bzw. *5-Amino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)*  $C_5H_5O_4N_2S =$   $HO_2C \cdot HC - N$  bzw.  $HO_2C \cdot C - N$   
 $HN \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH_3$  bzw.  $H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CH_3$  B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-amid (S. 337) mit Kaliumhydroxyd auf 260—280° (WEIDEL, NIEMZOWICZ, M. 16, 742). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit Ferrichlorid eine braune Färbung.

**5-[Aminoformyl-imino]-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)** bzw. **5-Ureido-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)**  $C_6H_7O_3N_3S =$  
$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC}-\text{N} \\ \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 bzw.

$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}-\text{N} \\ \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 *B.* Aus Äthenylthiouramil 
$$\begin{array}{c} \text{HN}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}-\text{N} \\ \text{OC}\cdot\text{NH}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 (Syst. No. 4673) beim Erwärmen mit verd. Ammoniak oder beim Lösen in 1 Mol Natronlauge bei Zimmertemperatur (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 734). — Ist nur in Form ihrer Salze bekannt. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Nadeln. Löslich in Wasser. Verliert im Vakuum Ammoniak, spaltet bei  $110^\circ$  1  $\text{NH}_3$  und 1  $\text{H}_2\text{O}$  ab. —  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2$ . Krystallpulver. Schwer löslich in siedendem Wasser.

**5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-amid** bzw. **5-Amino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)-amid**  $C_6H_7ON_3S =$  
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{HC}-\text{N} \\ \text{HN}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 bzw.

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}-\text{N} \\ \text{H}_2\text{N}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 *B.* Beim Kochen von 5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-acetylamid (s. u.) oder von 5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-nitril (s. u.) mit Salzsäure (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 740). — Gelbliche Blättchen mit 2  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HEBERDEY, *M.* 16, 741; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 624). Schmilzt weit oberhalb  $300^\circ$  (Zers.). Kaum löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und verd. Säuren. — Verhalten bei der Reduktion mit konz. Salzsäure und Zinn: W., N. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf  $260-280^\circ$  erhält man 2-Methyl-thiazolon-(5)-imid (S. 158) und geringe Mengen 5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4) (S. 336).

**5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-acetylamid** bzw. **5-Acetamino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)-acetylamid**  $C_8H_{11}O_3N_3S =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{HC}-\text{N} \\ \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}-\text{N} \end{array}$$
 bzw.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{HN}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}-\text{N} \end{array}$$
 *B.* Entsteht neben 5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-nitril (s. u.) beim Kochen des Äthenylthiouramils 
$$\begin{array}{c} \text{OC}\cdot\text{NH}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 (Syst. No. 4673) oder seines Acetylderivats mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 736, 738). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F:  $176-178^\circ$  (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform und Wasser, löslich in Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-amid (s. o.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-nitril (s. u.).

**5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-nitril**, **2-Methyl-4-cyanthiazolon-(5)-acetimid** bzw. **5-Acetamino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)-nitril**, **5-Acetamino-2-methyl-4-cyanthiazol**  $C_7H_7ON_3S =$  
$$\begin{array}{c} \text{NC}\cdot\text{HO}-\text{N} \\ \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 bzw.

$$\begin{array}{c} \text{NC}\cdot\text{C}-\text{N} \\ \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}:\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$
 *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei  $280-285^\circ$  (unter teilweiser Sublimation) (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 737). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und warmem Wasser, unlöslich in kaltem Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure 5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-amid (s. o.).

**4. 2-Oxo-4-methyl-oxazolin-carbonsäure-(5)**, **4-Methyl-oxazolon-(2)-carbonsäure-(5)**  $C_5H_5O_4N =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C}-\text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{O}\cdot\text{CO} \end{array}$$

**4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5)** bzw. **2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_5H_5O_4NS =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C}-\text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\text{CO} \end{array}$$
 bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C}-\text{N} \\ \text{HO}_2\text{C}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{S}\cdot\text{OH} \end{array}$$
 *B.* Aus 2-Chlor-4-methylthiazol-carbonsäure-(5) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei  $170^\circ$  oder besser beim Kochen mit konz. Kalilauge (WORMANN, *A.* 259, 296). Entsteht in sehr geringer Menge beim Behandeln des nachfolgenden Äthylesters mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (ZÜSCHER, *A.* 250, 286; vgl. W., *A.* 259, 298). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol).

F: 222° (Zers.) (W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser, kaum löslich in Ligroin und Benzol (W.). — Bei vorsichtigem Erhitzen entsteht 4-Methylthiazolon-(2) (W.). —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NS}$ . Enthält nach ZÜRCHER  $5\text{H}_2\text{O}$ , nach WOHMANN  $3\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzt sich allmählich bei 138° (W.), schmilzt bei 220–225° (Zers.) (Z.). Leicht löslich in Wasser (Z.). Färbt sich an der Luft bräunlich (W.).

**2-Imino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)** bzw. **2-Amino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH}_2 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von 2-Imino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (ZÜRCHER, A. 250, 291). — Krystallpulver (aus Ammoniak mit Essigsäure gefällt). Beginnt oberhalb 100° sich zu zersetzen. Fast unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, leichter löslich in Eisessig; löslich in Säuren, sehr leicht löslich in Ammoniak und Alkalilösungen mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Tafeln. — Nitrat. Zersetzt sich oberhalb 100°. Schwer löslich. — Kaliumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. —  $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Unlösliches Pulver. —  $3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + 4\text{HCl} + 2\text{PtCl}_4$ . Rötlichgelbe Krystalle (aus Salzsäure).

**4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester** bzw. **2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{CO} \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} \text{OH}_2 \cdot \text{C} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{OH} \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester mit Ammoniumrhodanid (HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3131) oder besser mit Bariumrhodanid (ZÜRCHER, A. 250, 282). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128° (H., W.), 127–129° (Z.). — Verändert sich nicht beim Kochen mit Salzsäure (Z.). Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol Bis-[4-methyl-5-hydroxylaminoformyl-thiazolyl-(2)]-äther (S. 328) (Z.). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (H., W.). —  $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$ . Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (Z.).

**2-Imino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester** bzw. **2-Amino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH} \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH}_2 \end{array}$ . B. Aus äquimolekularen Mengen  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester und Thioharnstoff bei 90° (ZÜRCHER, A. 250, 289). Aus äquimolekularen Mengen  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-äthylester und Thioharnstoff in Alkohol (EPPRECHT, A. 278, 79; CONRAD, B. 29, 1045). Beim Behandeln von 1 Mol  $\alpha$ , $\alpha$ -Dibrom-acetessigsäure-äthylester mit 2 Mol Thioharnstoff (C., B. 29, 1046). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 175° (Z.; C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser und Äther, sehr leicht in Alkohol und in Mineralsäuren (Z.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung 2-Nitrosimino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester (WOHMANN, A. 259, 279). Beim Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol, Dimethylanilin oder Sulfanilsäure entstehen rote Farbstoffe (Z.). —  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + \text{HCl}$ . Prismen. Löslich in Wasser (Z.). — Chloroplatinat. Gelbes Krystallpulver (aus Salzsäure) (Z.).

**2-Nitrosimino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester** bzw. **2-Diazo-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} : \text{NO} \end{array}$

bzw.  $\begin{array}{c} \text{OH}_2 \cdot \text{C} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 2-Imino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester und Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung (WOHMANN, A. 259, 279). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliche Blättchen (aus absol. Äther). F: 99–100° (unter Verpuffen). Ziemlich leicht löslich in Ligroin, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther; leicht löslich in starken Mineralsäuren und Alkalilösungen. — Ist in trockenem Zustand ziemlich beständig, in feuchtem Zustand sehr zersetzlich. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen leicht explosionsartig. Liefert beim Reduzieren mit Zinn und Salzsäure 2-Imino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester. Beim Reduzieren mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht ein als 2-Hydrazino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester angesehenes Produkt, das nicht rein erhalten werden konnte. Beim Erwärmen

<sup>1)</sup> Dieser Äthylester ist nach WOHMANN (A. 259, 298) vielleicht als  $\alpha$ -Rhodan-acetessigsäure-äthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  aufzufassen.

mit Wasser oder 50%iger Schwefelsäure erhält man eine geringe Menge 4-Methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester neben dem Diäthylester der Verbindung  $C_{10}H_9O_4N_2S_2$  (s. u.); dieser Diäthylester entsteht auch beim Erwärmen mit Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht 2-Chlor-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester; analog verläuft die Reaktion mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. — Gibt mit Phenolen Farbstoffe. Beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure und nachfolgenden Versetzen mit Alkalien entsteht eine blaue Färbung.

Verbindung  $C_{10}H_9O_4N_2S_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \quad \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N_2H \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$  (?), „Azimidomethyl-thiazolcarbonsäure“. B. Man kocht 2-Nitrosimino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 338) mit Alkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln und verseift den entstandenen Diäthylester  $C_{14}H_{17}O_4N_2S_2$  (s. u.) durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (WOHMANN, A. 259, 290, 292). — Gelbrote Nadeln (aus Ammoniak mit Salzsäure gefällt). F: 214° (Zers.). Die freie Säure und ihre Salze sind so gut wie unlöslich. — Kaliumsalz. Carmoisinrote Nadeln.

Diäthylester  $C_{14}H_{17}O_4N_2S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot NS(CH_3) \cdot N_2H \cdot C_2NS(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?), „Azimidomethylthiazolcarbonsäureäthylester“. B. s. im vorangehenden Artikel. — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 224—225° (WOHMANN, A. 259, 290). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther; leicht löslich in starken Mineralsäuren, sehr schwer in Alkalilösungen unter Verseifung.

4-Methyl-thiazolthion-(2)-carbonsäure-(5) bzw. 2-Mercapto-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)  $C_6H_5O_2NS_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ \parallel \quad \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot S \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \quad \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$ . B. Man kocht 1 Mol dithiocarbamidsaures Ammonium mit 1 Mol  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäureäthylester in Alkohol und verseift den entstandenen Äthylester (s. nachfolgende Verbindung) mit verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur (MIOLATI, G. 23 I, 576, 578). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 211—212° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Äthylester  $C_7H_9O_2NS_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ \parallel \quad \parallel \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot S \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \quad \parallel \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot SH \end{array}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (MIOLATI, G. 23 I, 577). Löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2-Imino-4-methyl-selenazolin-carbonsäure-(5) bzw. 2-Amino-4-methyl-selenazol-carbonsäure-(5)  $C_6H_5O_2N_2Se = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ \parallel \quad \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot Se \cdot C \cdot NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - N \\ \parallel \quad \parallel \\ HO_2C \cdot C \cdot Se \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäureäthylester und Selenharnstoff auf dem Wasserbad; man zerlegt es mit Kaliumcarbonat (HOFMANN, A. 250, 309). — Nadeln mit  $2H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei 195° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser; löslich in Alkalilösungen. Reagiert schwach sauer. —  $C_6H_5O_2N_2Se + HCl$ . Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat  $C_7H_9O_2N_2Se = C_6H_5O_2SeN_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 2-Imino-4-methyl-selenazolin-carbonsäure-(5) mit Acetanhydrid (HOFMANN, A. 250, 311). — Nadeln (aus Ammoniak mit Salzsäure gefällt). F: 220° (Zers.). Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalilösungen.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_7O_4N$ .

1.  $\alpha$ -[2-Oxo-oxazolinyl-(4)]-propionsäure, Oxazolon-(2)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(4)  $C_6H_7O_4N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C - NH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot O \cdot CO \end{array}$ .

$\alpha$ -[2-Imino-thiazolinyl-(4)]-propionsäure-methylester bzw.  $\alpha$ -[2-Amino-thiazolinyl-(4)]-propionsäure-methylester  $C_7H_{10}O_4N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C - NH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot S \cdot C \cdot NH \end{array}$  bzw.

$CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C - N$   
 $\parallel \quad \parallel$   
 $HC \cdot S \cdot C \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln von  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -methyl-acetessigsäure-methylester mit Thioharnstoff und Wasser (CONRAD, B. 29, 1046). — Prismen (aus Methanol). F: 130°.



2. [2-Oxo-4-methyl-oxazolinyl-(5)]-essigsäure, 4-Methyl-oxazon-(2)-essigsäure-(5)  $C_6H_7O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$$

[2-Imino-4-methyl-thiazolinyl-(5)]-essigsäure bzw. [2-Amino-4-methyl-thiazolyl-(5)]-essigsäure  $C_6H_8O_2N_2S =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \quad \text{B.}$$

Aus  $\beta$ -Brom-lävulinsäure und Thioharnstoff in wenig Wasser bei Zimmertemperatur; das Reaktionsprodukt wird mit Natriumdicarbonat neutralisiert (CONRAD, SCHMIDT, A. 285, 207). — Prismen (aus Wasser). F: 259–260° (Zers.). Schwer löslich oder unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser; löslich in warmer Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak und verd. Natronlauge. Die wäBr. Lösung reagiert sauer. — Verhalten beim Kochen mit Barytwasser: C., Sch. —  $C_6H_8O_2N_2S + HCl$ . Tafeln.

Äthylester  $C_8H_{11}O_2N_2S =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$

B. Aus  $\beta$ -Brom-lävulinsäureäthylester und Thioharnstoff in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur; das Reaktionsprodukt wird mit Ammoniak neutralisiert (CONRAD, SCHMIDT, A. 285, 208). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in kalter Salzsäure. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung erfolgt Verseifung zu der vorangehenden Verbindung. —  $2C_8H_{11}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle.

4.  $\alpha$ -[2-Oxo-oxazolinyl-(4)]-isobuttersäure, Oxazon-(2)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(4)  $C_7H_9O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$$

$\alpha$ -[2-Imino-thiazolinyl-(4)]-isobuttersäure-methylester bzw.  $\alpha$ -[2-Amino-thiazolyl-(4)]-isobuttersäure-methylester  $C_8H_{12}O_2N_2S =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$$

bzw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{N}$   
 $\text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyan-acetessigsäuremethylester und Thioharnstoff in wäBr. Lösung (CONRAD, GAST, B. 32, 138). — Krystalle (aus Wasser oder Methanol). F: 166°.

$\alpha$ -[2-Imino-thiazolinyl-(4)]-isobuttersäure-äthylester bzw.  $\alpha$ -[2-Amino-thiazolyl-(4)]-isobuttersäure-äthylester  $C_9H_{14}O_2N_2S =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{N} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von  $\gamma$ -Chlor- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-acetessigsäureäthylester mit Thioharnstoff in verd. Alkohol (HANTZSCH, SCHIFFER, B. 25, 730). — Nadeln (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

### b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$ .

$\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-buttersäure  $C_{11}H_{15}O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

$\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-buttersäure bzw.  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure  $C_{11}H_{15}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

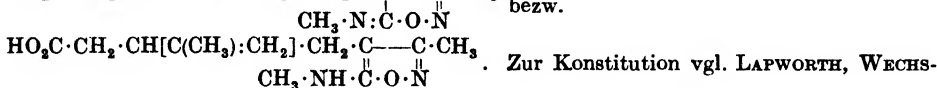
$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} - \text{CH}_3$   
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ . Linksdrehende Form. Zur Konstitution

vgl. LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 1920. — B. Beim Erwärmen des rechtsdrehenden Lactams der  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \cdot \text{N}$  (Syst. No. 4547) mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (L., W., Soc. 91, 982). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 155°.

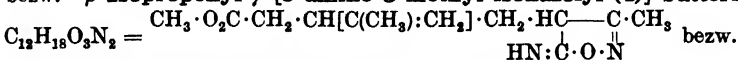
Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Petroläther, Äther und Benzol; löslich in verd. Mineralsäuren.  $[\alpha]_D^{20}$ : —41,2° (Alkohol;  $c = 3,5$ ). Reagiert sauer gegen Lackmus; zersetzt Alkalicarbonat. — Beim Erhitzen unter vermindertem Druck, beim Kochen mit Eisessig oder beim Behandeln mit Acetanhydrid, Acetylchlorid oder Phosphorchlorid wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet. Wird durch Kaliumpermanganat, alkal. Hypobromit-Lösung und Bleidioxid in warmer verdünnter Essigsäure oxydiert. Reduziert siedende FEHLINGSche Lösung nicht. Entfärbt Brom in Eisessig-Lösung. — Gibt mit Ferrichlorid einen rötlichen Niederschlag.

$\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-methylimino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-buttersäure bzw.  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-methylamino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure  $C_{12}H_{18}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot CH_2] \cdot CH_2 \cdot HC \equiv C \cdot CH_3$  bzw.



Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* 91, 1920. — B. Man erwärmt das rechtsdrehende Lactam der  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad und verseift das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (*L., W., Soc.* 91, 991). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester, löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff; löslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Reduziert alkal. Kaliumpermanganat-Lösung und warme ammoniakalische Silber-Lösung. Bei der Einw. von Ferrohydroxyd in Natronlauge entsteht in der Kälte Ammoniak, in der Wärme außerdem noch Methylamin.

$\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-buttersäure-methylester bzw.  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure-methylester



$CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot CH_2] \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$  B. Aus linksdrehender  $\beta$ -Isopropenyl-

$\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid und Methanol (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* 91, 984). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 99–100°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und kaltem Wasser; löslich in verd. Säuren, unlöslich in kalter Natronlauge.

### c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_5O_4N$ .

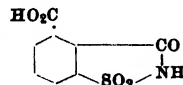
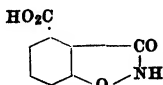
1. 3-Oxo- $\alpha,\beta$ -benzisoxazoln-carbonsäure-(4),  $\alpha,\beta$ -Benzisoxazoln-carbonsäure-(4)  $C_8H_5O_4N$ , Formel I.

$\alpha,\beta$ -Benzisothiazolon-carbonsäure-(4)-1-dioxyd, Saccharin-carbonsäure-(4), I.

Phthalsäuresulfimid  $C_8H_5O_4NS$ , Formel II.

B. Man oxydiert  $\alpha$ -Naphthalinsulfamid (Bd. XI,

S. 157) mit Kaliumpermanganat in Kalilauge unter Erwärmen auf 80–100°, zersetzt das überschüssige Kaliumpermanganat durch Alkohol und fällt mit Salzsäure das N-Kaliumsalz der Saccharin-carbonsäure-(4) aus; die freie Säure erhält man bei  $1/4$ -stdg. Erwärmen des N-Kaliumsalzes mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, GREUNE, A. 427 [1922], 231; vgl. REMSEN, COMSTOCK, *Am.* 5, 108; REMSEN, STOKES, *Am.* 6, 262; MOULTON, *Am.* 13, 194). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 275–276° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei 240–245° (Zers.) (Z., Gr.; vgl. R., St.). — Beim Kochen des N-Kalium- oder N-Silber-salzes mit Salzsäure erhält man Phthalsäure-sulfamid-(3) (Bd. XI, S. 406) (R., St.; MOU.; Z., SCHÜRMANN, A. 416 [1918], 74, 84; Z., Gr.). Beim Erhitzen des N-Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure auf 150° entsteht 3-Sulfo-phthalsäure (R., St.). Das N-Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol 3-Sulfamid-phthalsäure-dimethylester (Z., Gr., A. 427, 230, 244; vgl. R., St., *Am.* 6, 274, 276). Das N-Kaliumsalz



gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 3-Oxy-phthalsäure (R., Str.). — Zur Zusammensetzung der Salze vgl. Z., Gr., A. 427, 223, 234. — N-Kaliumsalz  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser rasch bei  $100^\circ$  ab; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (R., Str.; vgl. R., C.). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}$ . B. Beim Erwärmen des N-Kaliumsalzes mit Kaliumcarbonat-Lösung (R., Str.). Undeutlich krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — N-Silbersalz  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem N-Kaliumsalz und Silbernitrat in siedender wäßriger Lösung (R., Str.; vgl. R., C.). Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}$ . B. Aus dem Dikaliumsalz und Silbernitrat in wäßr. Lösung (R., Str.; Z., Gr.). Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus den Kaliumsalzen und Bleiacetat in wäßr. Lösung (R., Str.). Prismen. Wird bei  $145^\circ$  wasserfrei. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

**Amid, Phthalamidsäuresulfonid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \text{SO}_2 > \text{NH}$ . B. Beim Stehenlassen von 3-Sulfamid-phthalsäure-diäthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak und Behandeln des erhaltenen 3-Sulfo-phthalsäure-triamids (Bd. XI, S. 406) mit Salzsäure (Moulton, Am. 13, 200). — Krystalle. F:  $275^\circ$  (unkorr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther.

**Ammoniumsalz des Phthalamidsäuresulfonids**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \text{SO}_2 > \text{N} \cdot \text{NH}_4(?)$ . Vgl. hierzu Phthalsäure-sulfonsäure-(3)-triamid, Bd. XI, S. 406.

**2-Methyl-saccharin-carbonsäure-(4), N-Methyl-phthalsäuresulfonid**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NS} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \text{SO}_2 > \text{N} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen des entwässerten N-Silber-salzes der Saccharin-carbonsäure-(4) mit Methyljodid im Rohr auf  $100^\circ$  (REMSSEN, STOKES, Am. 6, 269). — Krystalle (aus Wasser). F:  $190,7\text{—}191,7^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad ein Chlorid, das mit Wasser wieder N-Methyl-phthalsäuresulfonid und mit Methanol den Methylester (s. u.) gibt.

**Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \text{SO}_2 > \text{N} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen des entwässerten Disilbersalzes der Saccharin-carbonsäure-(4) mit Methyljodid im Rohr auf  $100^\circ$  oder des Bleisalzes mit Methyljodid im Rohr auf  $120^\circ$  (REMSSEN, STOKES, Am. 6, 270). Beim Behandeln von 2-Methyl-saccharin-carbonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen des Chlorids mit Methanol (R., Str.). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F:  $180^\circ$  (korr.). Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Methanol, sehr schwer in kaltem Wasser.

## 2. 3-Oxo- $\alpha\beta$ -benzisoxazolin-carbonsäure-(5), $\alpha\beta$ -Benzisoxazolone-carbonsäure-(5) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ , Formel I.

**$\alpha\beta$ -Benzisothiazolon-carbonsäure-(5)-1-dioxyd, Saccharin-carbonsäure-(5), Isophthalsäuresulfonid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}$ , Formel II. B. Man erhitzt m-Xylol-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 123) mit überschüssigem Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung 6—8 Stdn. auf dem Wasserbad und fällt mit Salzsäure das Kaliumsalz aus; die freie Säure entsteht beim Behandeln des Silbersalzes mit Salzsäure (JACOBSEN, B. 11, 900; 13, 1554; vgl. ILES, REMSEN, B. 11, 464, 889). Bei der Oxydation von 4-Sulfamid-m-toluylsäure (Bd. XI, S. 395) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgendem Ansäuern mit Salzsäure (REMSSEN, COALE, B. 12, 1437; COA., R., Am. 3, 209; vgl. R., IL., Am. 1, 122). — Nadeln (aus Wasser). F:  $289^\circ$  (korr.) (JA., B. 11, 900). Löslich in 220 Tln. Wasser von  $10^\circ$  (JA., LÖNNIES, B. 13, 1557). — Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 4-Oxy-isophthalsäure (IL., R., B. 11, 580; JA., B. 11, 900). —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Wird bei  $110\text{—}120^\circ$  wasserfrei; 100 Tle. Wasser lösen bei  $28,3^\circ$  2,3 Tle. Substanz (COA., R.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Wird bei  $150^\circ$  wasserfrei (COA., R.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Wird bei  $105^\circ$  wasserfrei (COA., R.).

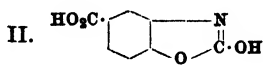
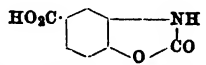
## 3. 3-Oxo- $\alpha\beta$ -benzisoxazolin-carbonsäure-(6), $\alpha\beta$ -Benzisoxazolone-carbonsäure-(6) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ , Formel III.

**$\alpha\beta$ -Benzisothiazolon-carbonsäure-(6)-1-dioxyd, Saccharin-carbonsäure-(6), Terephthalsäuresulfonid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}$ , Formel IV. B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 3-Sulfamid-p-toluylsäure (Bd. XI, S. 398) mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad; man

zerlegt das erhaltene Kaliumsalz mit verd. Schwefelsäure (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1434; *Am.* 2, 58; NOYES, WALKER, *Am.* 9, 97). Entsteht analog aus 2-Sulfamid-p-toluylsäure (WEBER, *B.* 25, 1740). — Prismen (aus Wasser). F: 297—299° (korr.) (N., W.A.), 284° (W.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther (N., W.A.). — Gibt mit Silbernitrat-Lösung eine in verd. Salpetersäure unlösliche Fällung (N., W.A.). —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Gibt bei 240° das Wasser ab (H., R.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}$  (W.). —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser (N., W.A.).

Amid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$ . B. Man behandelt das Kaliumsalz der Sulfoterephthalsäure nacheinander mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak (REMSEN, BURNES, *Am.* 2, 410; vgl. SCHOOP, *B.* 14, 226). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. 2-Oxo-benzoxazolin-carbonsäure-(5), Benzoxazolon-carbonsäure-(5) bzw. 2-Oxy-benzoxazol-carbonsäure-(5)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ , Formel I bzw. II.



Methylester  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  bzw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ .

B. Beim Erhitzen von 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 597) auf 180° (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 324). Beim Behandeln einer Lösung von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester in verd. Natronlauge mit 20%iger Phosgen-Toluol-Lösung (EIN., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196,5°. Löslich in Natronlauge und Soda-Lösung.

3-Methyl-benzoxazolon-carbonsäure-(5)-methylester  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . B. Man kocht 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol und erhitzt das mit Soda ausgefällte Gemisch von 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Brenzcatechincarbonat (Bd. XIX, S. 112) auf dem Wasserbad; dabei geht 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester in 3-Methyl-benzoxazolon-carbonsäure-(5)-methylester über (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (EIN., R.). Unlöslich in Alkalilauge und Säuren (EIN., R.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure (EIN., R.). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 863.

3-Äthyl-benzoxazolon-carbonsäure-(5)-methylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} =$

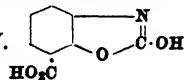
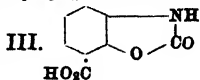
$\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . B. Man kocht 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit überschüssigem Äthyljodid in alkoh. Lösung und behandelt das Gemisch von 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester in verd. Natronlauge mit Phosgen-Toluol-Lösung unter Eiskühlung (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 330). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

5. 2-Oxo-benzoxazolin-carbonsäure-(6), Benzoxazolon-carbonsäure-(6)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel.

Benzthiazolon-carbonsäure-(6)-nitril, 6-Cyan-benzthiazolon bzw. 2-Oxy-benzthiazol-carbonsäure-(6)-nitril, 2-Oxy-6-cyan-benzthiazol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2\text{S} =$

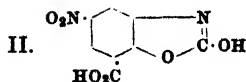
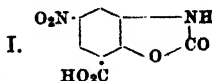
$\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CO}$  bzw.  $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ . B. Beim Diazotieren von 6-Amino-benzthiazolon mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Eiskühlung und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in eine wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und Kupfersulfat bei 90—95° (JACOBSON, KWAYSSER, *A.* 277, 251). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250°. Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Alkalilauge.

6. 2-Oxo-benzoxazolin-carbonsäure-(7), Benzoxazolon-carbonsäure-(7) bzw. 2-Oxy-benzoxazol-carbonsäure-(7)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ , Formel III bzw. IV. B. Beim Kochen von 3-Carbäthoxyamino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 578) mit Natronlauge (ZAHN, *J. pr.* [2] 61, 540). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroin, sehr leicht in Alkohol.



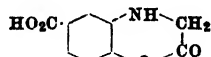
**5-Nitro-benzoxazolon-carbonsäure-(7)** bzw. **5-Nitro-2-oxy-benzoxazol-carbonsäure-(7)**  $C_6H_4O_3N_2$ .  
Formel I bzw. II. B. Beim Ein-

leiten von Phosgen in eine alkal. Lösung von 5-Nitro-3-amino-salicylsäure (WEISS, D. R. P. 90206; *Frdl.* 4, 159). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 263°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Unlöslich in Salzsäure.



## 2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_7O_4N$ .

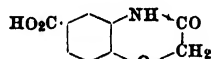
1. **2-Oxo-phenmorpholin-carbonsäure-(6)**, **Phenmorpholon-(2)-carbonsäure-(6)**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel.



**Phenmorpholon-(2)-[carbonsäure-(6)-methylester]-essigsäure-(4)**  $C_{11}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad \quad CO \end{smallmatrix}$ . B. Beim Behandeln von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Chloressigsäure in Soda-Lösung auf dem Wasserbad (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 334). Aus 6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure-äthylester (Bd. XIV, S. 597) und Chloressigsäure in Gegenwart von Soda (EIN., R.). — Schuppen (aus Essigester). F: 227°. Leicht löslich in Soda-Lösung und konz. Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

**Phenmorpholon-(2)-[carbonsäure-(6)-methylester]-essigsäure-(4)-äthylester**  $C_{14}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad \quad CO \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Alkohol (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 336). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. — Wird durch verd. Natronlauge leicht verseift. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

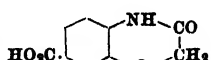
2. **3-Oxo-phenmorpholin-carbonsäure-(6)**, **Phenmorpholon-(3)-carbonsäure-(6)**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen des Methylesters mit verd. Soda-Lösung (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 172). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 285°. — Natriumsalz. Prismen. Schwer löslich in Wasser.



**Methylester**  $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad \quad CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Neben einer Säure  $C_{10}H_{11}O_5N$  (Bd. X, S. 182) bei der Reduktion von 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxxyessigsäure-amid (Bd. X, S. 182) mit Zinn und konz. Salzsäure unterhalb 5° (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 338). Aus 2-Amino-4-carbomethoxy-phenoxxyessigsäure-amid (Bd. XIV, S. 594) beim Erhitzen auf ca. 190° oder beim Stehenlassen mit verd. Salzsäure (EIN., R.). Neben 3-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-4-oxy-benzoesäure-methylester bei der Einw. von Diäthylamin auf 3-Chloracetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 596) unter Kühlung (EIN., OPPENHEIMER, A. 311, 171). Entsteht auch aus 3-Chloracetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (EIN., OPP.). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 193–194° (EIN., OPP.). Löslich in verd. Natronlauge (EIN., OPP.).

**Amid**  $C_9H_7O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad \quad CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 3-Chloracetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester oder Phenmorpholon-(3)-carbonsäure-(6)-methylester mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 173). — Blättchen (aus verd. Ammoniak). Löslich in warmem Alkohol und Wasser. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Leicht löslich in Natronlauge; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen.

3. **3-Oxo-phenmorpholin-carbonsäure-(7)**, **Phenmorpholon-(3)-carbonsäure-(7)**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen des Methylesters mit verd. Soda-Lösung (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 170). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 290°. — Natriumsalz. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.



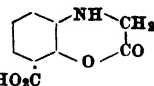
**Methylester**  $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad \quad CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Neben 4-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-3-oxy-benzoesäure-methylester bei der Einw.

von Diäthylamin auf 4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 590) in Pyridin unter Kühlung (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 168). Entsteht auch aus 4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (EIN., OPP.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in verd. Natronlauge.

**Amid**  $C_9H_9O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ O - CH_2 \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester oder Phenmorpholon-(3)-carbonsäure-(7)-methylester mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 170). — Blättchen (aus verd. Ammoniak). F: 270°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton. Die Lösung in Natronlauge zersetzt sich beim Kochen. Löslich in konz. Salzsäure.

**4. 2-Oxo-phenmorpholin-carbonsäure-(8), Phenmorpholon-(2)-carbonsäure-(8)**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

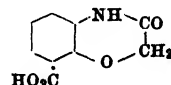
*B.* Beim Kochen von 3-Amino-salicylsäure mit Chloressigsäure (ZAHN, J. pr. [2] 61, 536). Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-carboxy-anilinoessigsäure (Bd. XIV, S. 578) über den Schmelzpunkt (Z.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°. Schwer löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.



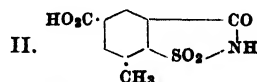
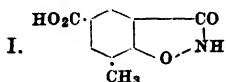
**Äthylester**  $C_{11}H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} NH \cdot CH_2 \\ O - CO \end{smallmatrix}$ . — Hydrochlorid  $C_{11}H_{11}O_4N + HCl$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösungen von 2-Oxy-3-carboxy-anilinoessigsäure oder Phenmorpholon-(2)-carbonsäure-(8) (ZAHN, J. pr. [2] 61, 537). Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 231°.

**5. 3-Oxo-phenmorpholin-carbonsäure-(8), Phenmorpholon-(3)-carbonsäure-(8)**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

**Methylester**  $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ O - CH_2 \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chloracetamino-salicylsäure-methylester analog dem Phenmorpholon-(3)-carbonsäure-(7)-methylester (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 173). — Nadeln (aus Methanol). F: 200—201°.

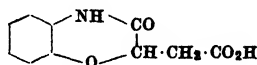


**6. 3-Oxo-7-methyl-α,β-benzisoxazolin-carbonsäure-(5), 7-Methyl-α,β-benzisoxazolon-carbonsäure-(5)**  $C_9H_7O_4N$ , Formel I.



**7-Methyl-α,β-benzisothiazolon-carbonsäure-(5)-1-dioxyd, 7-Methyl-saccharin-carbonsäure-(5), Uvitinsäuresulfimid**  $C_9H_7O_4NS$ , Formel II. *B.* Beim Behandeln der Salze der 4-Sulfamid-uvitinsäure (Bd. XI, S. 409) mit konz. Salzsäure (JACOBSEN, A. 206, 182; vgl. HALL, REMSEN, Am. 2, 136). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform). F: 270—272° (korr.) (J.). Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Chloroform (J.). — Gibt bei wiederholtem Abdampfen mit konz. Salzsäure 4-Sulfo-uvitinsäure (J.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man 4-Oxy-uvitinsäure (Bd. X, S. 513) (J.; H., R.).

**3. 3-Oxo-phenmorpholin-essigsäure-(2), Phenmorpholon-(3)-essigsäure-(2)**  $C_{10}H_9O_4N$ , s. nebenstehende Formel.



**1-Thio-phenmorpholon-(3)-essigsäure-(2)**  $C_{10}H_9O_3NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ S - CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von wäßr. Brombernsteinsäure-Lösung mit o-Amino-thiophenol in Salzsäure (LANGLET, Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar 22 II, No. 4, S. 16). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Salpetersäure intensiv gelbgrün, durch festes Kaliumnitrat tief braunrot gefärbt. —  $Na(C_{10}H_8O_3NS)$ . Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2$ . Schuppen, Sehr schwer löslich in Wasser.

#### 4. 6-Oxo-2-phenyl-morpholin-carbonsäure-(3), 2-Phenyl-morpholon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_4N = O < \frac{CO}{CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)} > NH$ .

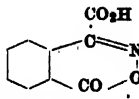
**2,4-Diphenyl-morpholon-(6)-carbonsäure-(3)**  $C_{17}H_{15}O_4N = O < \frac{CO}{CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)} > N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Stehenlassen von 2,4-Diphenyl-morpholon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (DE MOUILPIED, Soc. 87, 446). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 91–93° (Zers.). Löslich in heißem Wasser.

**Äthylester**  $C_{19}H_{19}O_4N = O < \frac{CO}{CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)} > N \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Kondensation von Anilin-N.N-diessigsäure-diäthylester mit Benzaldehyd in trockenem Benzol in Gegenwart von Natrium (DE MOUILPIED, Soc. 87, 444). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137–138°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform eine Verbindung  $C_{19}H_{17}O_4NBr_2$  vom Schmelzpunkt 175°. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braunrote Färbung. —  $Ca(C_{19}H_{19}O_4N)_2$ . Gelber Niederschlag.

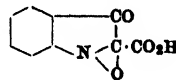
### d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_7O_4N$ .

1. **6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazin-carbonsäure-(3), Anhydro-phthalonsäureoxim**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Stehenlassen von Phthalonsäure mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in Soda-Lösung (GRAEBE, TRÜMPY, B. 31, 373; vgl. CORNILLON, A. ch. [10] 7 [1927], 295). — Nadeln. F: 167–168° (G., T.). Löslich in Alkalilauge mit intensiv roter Farbe (G., T.). Die alkal. Lösung gibt allmählich beim Aufbewahren, rasch beim Kochen Phthalamidsäure (G., T.; C.).

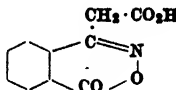


2. **3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2)-1,2-oxyd (Isatogensäure)**  $C_9H_7O_4N$ . Vgl. 3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2)-oxyd-(1), Bd. XXII, S. 309.

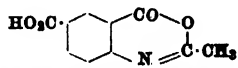


#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_7O_4N$ .

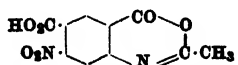
1. **[6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazinyl-(3)]-essigsäure**  $C_{10}H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Stehenlassen von Benzoylessigsäure-ox-carbonsäure (Bd. X, S. 862) mit Hydroxylamin in schwach alkalischer Lösung und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure (GABRIEL, B. 16, 1993). — Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Schmilzt bei ca. 148–150° unter Bildung von 6-Oxo-3-methyl-4,5-benzo-1,2-oxazin (S. 206). Beim Kochen mit Brom in Eisessig erhält man ein Dibromderivat des 6-Oxo-3-methyl-4,5-benzo-1,2-oxazins (S. 206). —  $AgC_{10}H_7O_4N$  (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.



2. **6-Oxo-2-methyl-[benzo-1',2':4,5-(1,3-oxazin)]-carbonsäure-(4')<sup>1)</sup>, Anhydro-[4-acetamino-isophthalsäure]**, Acetylanthranil-carbonsäure-(5)  $C_{10}H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (S. 221) angeführte Literatur. — B. Bei gelindem Kochen von 4-Acetamino-isophthalsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, Am. Soc. 29, 84). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 264°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) (Bd. XXV, S. 230).

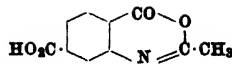


**Anhydro-[6-nitro-4-acetamino-isophthalsäure], 4-Nitro-acetylanthranil-carbonsäure-(5)**  $C_{10}H_7O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-4-amino-isophthalsäure oder 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BOGERT, KROFF, Am. Soc. 31, 847). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid oder Essigester). F: 274,4° (korr.) (B., K., Am. Soc. 31, 847). — Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure über (B., K., Am. Soc. 31, 847). Liefert beim Kochen mit verd. Ammoniak 7-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) (Bd. XXV, S. 230) (B., K., Am. Soc. 31, 1075).



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

3. **6-Oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(5')<sup>1)</sup>, Anhydro-[acetamino-terephthalsäure]**, Acetylanthranil-carbonsäure-(4)  $C_{10}H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Kochen von 2-Acetamino-terephthalsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 86). — Krystalle. Bräunt sich bei 250–260° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit verd. Ammoniak und wenig verd. Kalilauge 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(7).

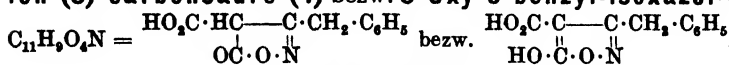


4. **2-Oxo-[benzo-1.4-oxazin]-essigsäure-(3)**  $C_{10}H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

**Äthylester**  $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown O-CO \end{matrix}$ . **B.** Aus äquimolekularen

Mengen Oxalessigsäurediäthylester und o-Amino-phenol in alkoh. Lösung (WISLICIENUS, BECKE, *A.* **295**, 365). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102°. Kp<sub>25</sub>: 210°. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser und kaltem verdünntem Alkohol. — Wird beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung in o-Amino-phenol und Oxalessigsäuremonoäthylester gespalten.

3. **5-Oxo-3-benzyl-isoxazolin-carbonsäure-(4), 3-Benzyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)** bzw. **5-Oxy-3-benzyl-isoxazol-carbonsäure-(4)**



**Äthylester**  $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$  bzw.

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C - C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . **B.** Beim Erwärmen von Phenacetylmalonsäure-diäthylester  $HO \cdot C \cdot O \cdot N$

mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (METZNER, *A.* **298**, 379). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 124° und ist bei 143° völlig geschmolzen. Löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalilösungen. Läßt sich mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. —  $AgC_{13}H_{13}O_4N$ . Niederschlag. — Verbindung mit Anilin  $C_{11}H_9O_4N + C_6H_7N$ . **B.** Beim Erhitzen von 3-Benzyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester mit Anilin (M.). F: ca. 160° (Zers.,

4. **3-Methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-isoxazolon-(5)** bzw. **5-Oxy-3-methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-isoxazol**  $C_{12}H_{11}O_4N = \begin{matrix} HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC - C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$

bzw.  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C - C \cdot CH_3$ . **B.** Beim Kochen von Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure (Bd. X, S. 869) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Essigsäure (BÜLOW, *B.* **38**, 1916). — Krystalle (aus Eisessig). F: 173°. Wird beim Aufbewahren am Licht gelblich. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure gefällt.

### e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$ .

**α-[5-Oxo-2-phenyl-oxazolinyliden-(4)]-propionsäure, 2-Phenyl-4-[α-carboxy-äthyliden]-oxazolon-(5)**  $C_{11}H_9O_4N = \begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot C - N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

**B.** Aus Brenztraubensäure beim Erwärmen mit hippursäurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (HOFFMANN, *B.* **19**, 2555) oder besser beim Erwärmen mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 2484; ERL. jun., ARBENZ, *A.* **337**, 303). Reinigung

<sup>1)</sup> Zur Stellsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



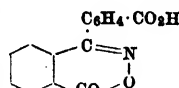
erfolgt durch Behandeln mit verd. Alkalilaugen und Erwärmen der erhaltenen Lösung von  $\alpha$ -Benzamino- $\alpha$ -propylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure (Bd. IX, S. 261) mit Salzsäure (ERL. jun.; ERL. jun., AR.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 157° (H.; ERL. jun.; ERL. jun., AR.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure (H.). — Bei längerem Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure erhält man Benzoesäure, Propionylameisensäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (ERL. jun.; ERL. jun., AR.).

## f) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-21} O_4 N$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{15} H_9 O_4 N$ .

#### 1. 2-[6-Oxo-4.5-benzo-1.2-oxazinyl-(3)]-benzoesäure, Anhydro-[benzophenonoxim-dicarbonsäure-(2.2')]

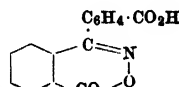
$C_{15} H_9 O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (GRAEBE, JUILLARD, A. 242, 250). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 213–214°. Leicht löslich in Ammoniak und Soda-Lösung. —  $Ca(C_{15} H_9 O_4 N)_2$  (bei 140°). Sehr leicht löslich in Wasser.



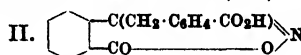
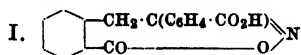
Äthylester  $C_{17} H_{13} O_4 N = C_6 H_4 \cdot \begin{matrix} \diagup C(C_6 H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5) : N \\ \diagdown CO \end{matrix} \cdot O$ . B. Beim Erwärmen der Anhydroverbindung der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2')  $C_{15} H_9 O_4$  (Bd. X, S. 881) mit salzsaurem Hydroxylamin und verd. Alkohol (GRAEBE, JUILLARD, A. 242, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146–149°. — Wird beim Erwärmen mit Alkalilaugen zu Anhydro-[benzophenonoxim-dicarbonsäure-(2.2')] verseift.

#### 2. 4-[6-Oxo-4.5-benzo-1.2-oxazinyl-(3)]-benzoesäure, Anhydro-[benzophenonoxim-dicarbonsäure-(2.4')]

$C_{15} H_9 O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (LIMPRICHT, A. 309, 107). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). F: 300°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in den übrigen neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilaugen.



### 2. Anhydro-[desoxybenzoinoxim-dicarbonsäure-(2.2')] $C_{16} H_{11} O_4 N$ , Formel I oder II. B. Beim Stehenlassen von Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') mit Hydroxyl-



aminhydrochlorid in Natronlauge (EPHRAIM, B. 24, 2824). — Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 229–230°. Leicht löslich in Alkohol.

## 2. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-5} O_5 N$ .

#### 1. 2.4-Dioxo-oxazolidin-carbonsäure-(5), Lactam der Aminoformyl-tartronsäure $C_4 H_5 O_5 N = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ HO-C \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{matrix}$

#### 4-Oxo-2-imino-thiazolidin-carbonsäure-(5)-äthylester, Pseudothiohydantoin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_6 H_9 O_5 N_2 S = \begin{matrix} OC-NH \\ | \\ C_2 H_5 \cdot O \cdot C \cdot HC \cdot S \cdot C : NH \end{matrix}$ bzw. desmrotrope

Formen. B. Beim Aufbewahren von 1 Mol konzentrierter wäßriger Thioharnstoff-Lösung mit 1 Mol Brommalonsäure-diäthylester (CONRAD, SCHMIDT, A. 285, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 175° (Gasentwicklung). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Färbung verschwindet beim Erhitzen. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Kohlendioxyd, Alkohol und Pseudothiohydantoin (S. 233).

2. [2.4-Dioxo-oxazolidyl-(5)]-essigsäure  $C_5H_5O_5N =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \end{array}$

[2.4-Dioxo-thiazolidyl-(5)]-essigsäure  $C_5H_5O_4NS =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \end{array}$  bezw.

desmotrope Formen. B. Bei 2-stdg. Kochen von Pseudothiohydantoin-essigsäure-(5) mit mäßig verdünnter Salzsäure (TAMBACH, A. 280, 241). — Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (Fock, A. 280, 242; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 625). F: 168,5—169°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

[4-Oxo-2-imino-thiazolidyl-(5)]-essigsäure, Pseudothiohydantoin-essigsäure-(5)  $C_5H_5O_3N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$  bezw. desmotrope Formen. B. Bei gelindem kurzem

Erwärmen eines Gemenges aus 5 g Thioharnstoff, 12,9 g Brombernsteinsäure und wenig Wasser (TAMBACH, A. 280, 235). Beim Erhitzen von Fumarsäure oder Maleinsäure mit Thioharnstoff und Wasser im Rohr auf 105° (ANDREASCH, M. 16, 790). Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Thioäpfelsäure und Cyanamid (A., M. 16, 793). Bei der Reduktion von 5-Carboxymethylen-pseudothiohydantoin (S. 350) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (A., M. 18, 81). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, ohne zu schmelzen, bei 210—212° bezw. 218° (A., M. 16, 790; vgl. T.). Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (T.). — Zerfällt bei der Oxydation mit Bariumchlorat und Salzsäure in Harnstoff und Sulfobrombernsteinsäure (A., M. 16, 794). Liefert beim Kochen mit Salzsäure [2.4-Dioxo-thiazolidyl-(5)]-essigsäure, mit überschüssigem Barytwasser Thioäpfelsäure und Cyanamid (?) (T.). —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Triklin pinakoidal (Fock, A. 280, 237; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 591). Verliert bei 150° alles Ammoniak (T.). —  $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (T.). —  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2$ . Nadelchen (T.). —  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Blaßgelbe Blättchen. Wird durch Wasser zerlegt (T.).

[3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidyl-(5)]-essigsäure  $C_{11}H_9O_4NS =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \end{array}$  B. Bei 2-stdg. Kochen von 3.N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin-essigsäure-(5) mit mäßig verdünnter Salzsäure (TAMBACH, A. 280, 243). — Prismen. F: 146° bis 147°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser; scheidet sich aus der alkoh. Lösung ölig ab. —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$ . Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen.

3.N<sup>2</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin-essigsäure-(5)  $C_{11}H_{11}O_3N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  B. Man schmilzt 10 g N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit 9 g Brombernsteinsäure (TAMBACH, A. 280, 240). Bei 1½—2-stdg. Erhitzen von 1 Mol N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit 1 Mol Maleinsäure auf 140—144° (ANDREASCH, M. 16, 796). — Blättchen (aus Alkohol). F: 189—189,5° (T.), 187—188° (unkorr.) (A.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Ammoniak, schwer löslich in verd. Salzsäure (T.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Thioäpfelsäure und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, beim Kochen mit verd. Salzsäure Anilin und [3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidyl-(5)]-essigsäure (T.). — Hydrochlorid. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 193—195°; verflüchtigt sich bei 197° (T.).

3. α-[2.4-Dioxo-oxazolidyl-(5)]-propionsäure  $C_6H_7O_5N =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \end{array}$

α-[4-Oxo-2-imino-thiazolidyl-(5)]-propionsäure, Pseudothiohydantoin-[α-propionsäure]-(5)  $C_6H_7O_3N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$  bezw. desmotrope Formen.

B. Beim Erhitzen von Citraconsäure (Bd. II, S. 768) oder Citraconsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 440) mit Thioharnstoff auf etwa 110—125° (ANDREASCH, M. 18, 57, 60; vgl. PIKE, B. 6, 1106). Beim Einengen einer Lösung von α-Mercapto-brenzweinsäure und Cyanamid (A., M. 18, 64). — Mikroskopische Tafeln. F: 224—225° (A.). — Wird in salzsaurer Lösung durch Bariumchlorat zu Harnstoff und Brenzweinsäure-α-sulfonsäure oxydiert (A.). Liefert bei kurzem Kochen mit Barytwasser Cyanamid und α-Mercapto-brenzweinsäure (A.). — Salze: A. —  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{HCl}$ . Nadeln. —  $\text{HO} \cdot \text{CuC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Blaues Pulver. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2$ . Amorpher Niederschlag.

**3.N<sup>3</sup> - Dimethyl - pseudothiohydantoin - [α - propionsäure] - (5)**  $C_6H_{11}O_4N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
*B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Citraconsäure mit N.N'-Di-methyl-thioharnstoff auf 110—130° (ANDREASCH, *M.* 18, 70). — Honiggelbe Masse. Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S})_2$  (bei 120°).

**N<sup>3</sup>(oder 3) - Allyl - pseudothiohydantoin - [α - propionsäure] - (5)**  $C_6H_{11}O_4N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_3 \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{NH} \end{array}$$
*B.* Beim Erhitzen von Citraconsäure mit N-Allyl-thioharnstoff auf 120—130° (ANDREASCH, *M.* 18, 71). — Öl. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S})_2$  (bei 100—110°). Pulver.

**N<sup>3</sup>(oder 3) - Phenyl - pseudothiohydantoin - [α - propionsäure] - (5)**  $C_{12}H_{13}O_4N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{NH} \end{array}$$
*B.* Beim Erhitzen von Citraconsäure mit N-Phenyl-thioharnstoff auf 125—130° (ANDREASCH, *M.* 18, 73). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aceton und Äther, leicht in siedendem Eisessig.

**3.N<sup>3</sup> - Diphenyl - pseudothiohydantoin - [α - propionsäure] - (5)**  $C_{18}H_{15}O_4N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
*B.* Aus Citraconsäure und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff bei 120—130° (ANDREASCH, *M.* 18, 75). — Mikroskopische Nadeln. F: 124°.

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$ .

**1. 4,5-Dioxo-isoxazolin-carbonsäure-(3)**  $C_4H_5O_5N =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

**5-Oxo-4-oximino-isoxazolin-carbonsäure-(3)-äthylester, 4-Isonitroso-isoxazon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester**  $C_6H_9O_5N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
*B.* Neben Dioximinobernsteinsäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 194—196° (Bd. III, S. 834) bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid auf Dioxobernsteinsäure-diäthylester in wäBr. Lösung (WAHL, *C. r.* 143, 57; *Bl.* [4] 3, 24). Bei der Verseifung von Dioximinobernsteinsäure-diäthylester (F: 194—196°) mit wäBr. Kalilauge (W., *Bl.* [4] 3, 32). — Krystalle (aus Äther). F: 166—167° (Zers.; Quecksilberbad) (W., *Bl.* [4] 3, 26). Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen mit vorübergehender violetter Farbe (W., *C. r.* 143, 57).

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_5H_3O_5N$ .

**1. Isoxazolon-(5)-oxalylsäure-(3)**  $C_5H_3O_5N =$   

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

[4-Nitro-phenylhydrasono]-[5-oxo-isoxazolinyl-(3)]-essigsäure-äthylester bzw. [4-Nitro-benzolazo]-[5-oxo-isoxazolinyl-(3)]-essigsäure-äthylester  $C_{13}H_{11}O_6N_4 =$   

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
*B.* Durch 2-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g [4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 484) in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol mit einer konzentrierten wäBrigen Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin (BÜLOW, HÖPFNER, *B.* 34, 89). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Aceton, Benzol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün, die Lösung in verd. Natronlauge rotgelb.

**2. [2,4-Dioxo-oxazolidyliden-(5)]-essigsäure**  $C_5H_3O_5N =$   

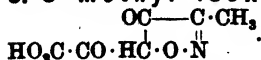
$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$$

**[4-Oxo-2-imino-thiasolidyliden-(5)]-essigsäure, 5-Carboxymethylen - pseudo-thiohydantoin**  $C_5H_4O_5N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{S} \cdot \dot{\text{C}} : \text{NH} \end{array}$$
*B.* Aus Brommaleinsäure und Thioharnstoff in wäBr. Lösung in der Kälte (ANDREASCH, *M.* 18, 78). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Bräunt sich bei 200° und färbt sich bei 230—240°

dunkel, ohne zu schmelzen. — Wird durch Natriumamalgam unter Bildung von Pseudothiohydantoin-essigsäure-(5) und Thioäpfelsäure reduziert.

### 3. 3-Methyl-isoxazolon-(4)-oxalylsäure-(5) $C_6H_5O_5N =$

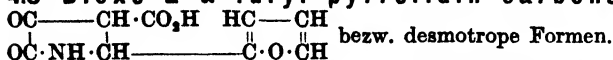


### 3-Methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazolon-(4)-oxim $C_{12}H_{11}O_4N_5 =$

$\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3$  ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-3-methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazol, Syst. No. 4391.

## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ .

### 4.5-Dioxo-2- $\alpha$ -furyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3) $C_6H_7O_5N =$

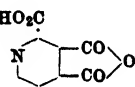


### Äthylester $C_{11}H_{11}O_5N =$ $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{HC} - \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} - \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

B. Bei der Kondensation von Furfurol mit Oxalessigester in Gegenwart von Ammoniak (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 12, 38). — Krystalle.

## d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$ .

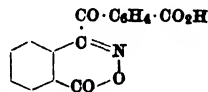
[Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4)]-3.4-anhydrid,  $\alpha$ -Carbocinchomeronsäureanhydrid  $C_8H_5O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Pyridin- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei 30–40° (KIRPAL, *M.* 26, 53). — Krystalle (aus warmem Essigsäureanhydrid). F: 170°. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad Cinchomeronsäureanhydrid. Liefert bei kurzem Erwärmen mit Methanol Pyridin- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure- $\beta$ -methylester und andere Ester.



## e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$ .

### 6-Oxo-3-[2-carboxy-benzoyl]-4.5-benzo-1.2-oxazin $C_{16}H_9O_5N$ , s. nebenstehende Formel.

Äthylester  $C_{18}H_{13}O_5N = \text{NC}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erwärmen der Anhydroverbindung der Diphthalylsäure (Bd X, S. 911) mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf dem Wasserbad (GRAEBE, JULLIARD, *A.* 242, 231). — Längliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 150–152°. Löst sich in Alkalien erst beim Erwärmen.



## 3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_6N$ .

1. 4-Oxo-isoxazolin-dicarbonsäure-(3.5), Isoxazolon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)  $C_6H_5O_6N =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Oxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5), S. 330.

2. [2.4-Dioxo-oxazolidyl-(5)]-glyoxylsäure, 2.4-Dioxo-oxazolidin-oxalylsäure-(5)  $C_6H_5O_6N =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

**[4-Oxo-2-phenylimino-thiasolidyl-(5)]-glyoxylsäure, N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin-oxalylsäure-(5)**  $C_{11}H_9O_4N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bzw. desmotive Formen. *B.* Beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung von N<sup>2</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin. Natrium und Oxalsäurediäthylester (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 371). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Amylacetat). F: 221—222° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Schieferfarbiger, amorpher Niederschlag.

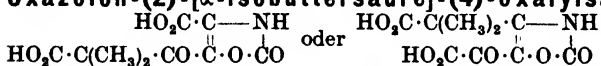
**3. 2-Oxo-oxazolin-dicarbonssäure-(4.5). Oxazolone-(2)-dicarbonssäure-(4.5)**  $C_5H_5O_6N =$   $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

**2-Imino-thiazolin-dicarbonssäure-(4.5) bzw. 2-Amino-thiazol-dicarbonssäure-(4.5)**  $C_5H_4O_4N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ . *B.* Das Hydrochlorid des Äthylesters entsteht bei der Einw. von Thioharnstoff auf Chloroxalessäure-diäthylester; man verseift den Ester mit alkoh. Natronlauge (RUBLEW, *A.* **259**, 272, 274). — Nadelchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Wird bei 115° wasserfrei. Schmilzt bei 229—230° unter Verlust von Kohlendioxyd. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, noch schwerer in organischen Lösungsmitteln. Wird von salpetriger Säure in alkal. Lösung sowie in alkoh. Suspension nicht verändert.

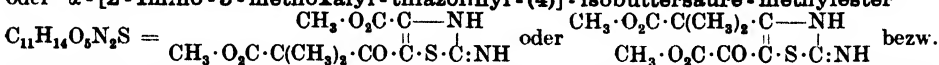
**Diäthylester**  $C_9H_{11}O_4N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ . *B.* s. o. bei der Säure (RUBLEW, *A.* **259**, 272). — Prismen mit  $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (aus Alkohol-Äther) vom Schmelzpunkt 90°. Schmilzt krystallalkoholfrei bei 112°. — Die alkoh. Lösung liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen und folgenden Kochen viel Oxalsäure, die Eisessig-Lösung bleibt unverändert. — Hydrochlorid. Sehr schwer löslich in Wasser.

#### 4. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

**5-[α-Carboxy-isobutyryl]-oxazolone-(2)-carbonsäure-(4) oder Oxazolone-(2)-[α-isobuttersäure]-(4)-oxalylsäure-(5)**  $C_9H_9O_7N =$



**2-Imino-5-[α-carbomethoxy-isobutyryl]-thiazolin-carbonsäure-(4)-methylester oder α-[2-Imino-5-methoxalyl-thiazolinyl-(4)]-isobuttersäure-methylester**



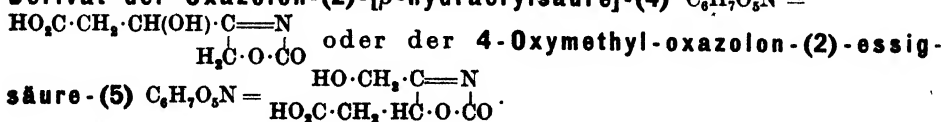
desmotive Formen. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung von β'-Brom-β,α'-dioxo-α,α-dimethyl-adipinsäure-dimethylester mit Thioharnstoff (CONRAD, *B.* **33**, 3437). — Nadeln (aus Wasser). F: 138°.

### E. Oxy-oxo-carbonsäuren.

#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

**a) Oxy-oxo-carbonsäuren**  $C_nH_{2n-5}O_5N$ .

**Derivat der Oxazolone-(2)-[β-hydracrylsäure]-(4)**  $C_6H_7O_5N =$



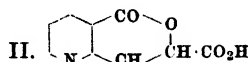
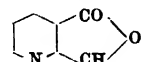
**säure-(5)**  $C_6H_7O_5N =$

**2-Imino-4-[ $\alpha$ -isothioureido- $\beta$ -carboxy-äthyl]-thiazolin** oder **2-Imino-4-isothioureidomethyl-thiazolin-essigsäure**-(5)  $C_7H_{10}O_4N_2S_2 =$   
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[S \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot C \equiv N$  oder  $HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C \equiv N$

desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Thioharnstoff auf 1 Mol  $\beta$ , $\delta$ -Dibrom-lävulin-säure in wenig Wasser bei Zimmertemperatur (CONRAD, SCHMIDT, A. 285, 210). — Krystallpulver. *F.*: 175—176° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

## b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ .

**Lacton der  $\beta$ -[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure**  $C_8H_7O_5N$ , I.



Formel I oder II. *B.* Aus  $\beta$ -[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure beim Kochen mit

Wasser oder 10%iger Schwefelsäure oder beim Erwärmen des entsprechenden Calciumsalzes mit Salzsäure (ROSENHEIM, TAFEL, B. 26, 1506, 1507). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 210°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Benzol. Die wäbr. Lösung reagiert sauer. — Liefert beim Oxydieren mit Chromschwefelsäure Chinolinsäure. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° erhält man 2-Acetyl-nicotinsäure. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 150—160° 5-Oxo-5,6-dihydro-1,6-naphthyridin-carbonsäure-(7) (Bd. XXV, S. 191). Bei der Einw. von 2 Mol Alkalilauge wird das Ausgangsmaterial regeneriert. — Beim Versetzen mit sehr verd. Ferrichlorid-Lösung entsteht eine gelbe Färbung. — Ammoniumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $AgC_8H_6O_5N$ . Nadeln (aus Wasser). —  $Ca(C_8H_5O_5N)_2$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

**Acetylderivat**  $C_{11}H_9O_6N = NC_6H_5O_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen des Lactons der  $\beta$ -[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (ROSENHEIM, TAFEL, B. 26, 1509). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 177° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, viel schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

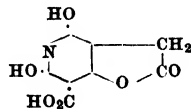
**Methylester**  $C_{10}H_9O_5N = NC_6H_5O_2(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln des Lactons der  $\beta$ -[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (ROSENHEIM, TAFEL, B. 26, 1509). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 152°.

**Äthylester**  $C_{11}H_{11}O_5N = NC_6H_5O_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* analog dem Methylester (ROSENHEIM, TAFEL, B. 26, 1509). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 135—136° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, schwerer in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$ .

**2,6-Dioxy-5'-oxo-4',5'-dihydro-[furan-3',2':3,4-pyridin]-carbonsäure**-(5)<sup>1)</sup>, **Lacton der [2,4,6-Trioxy-5-carboxy-pyridyl-(3)]-essigsäure**  $C_8H_5O_6N$ , s. nebenstehende Formel.



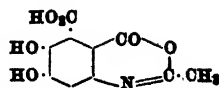
**Äthylester, Lacton der [2,4,6-Trioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure**  $C_{10}H_7O_6N = (C_2H_5 \cdot O_2C)(HO)_2C_5N < \text{furan} > CO$ . *B.* Beim Behandeln

von Glutazin-carbonsäureäthylester-essigsäure mit Natriumnitrit in heißer Essigsäure (BEST, THORPE, Soc. 95, 1527). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in kalter Soda-Lösung. — Löst sich beim Kochen mit Soda-Lösung; die Lösung liefert beim Ansäuern das Lacton zurück. Beim Erhitzen mit 30%iger Kalilauge entsteht [2,4,6-Trioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure (Bd. XXII, S. 266). — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Lösung, die beim Erwärmen farblos wird.

<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-13}O_6N$ .

1. 4',5'-Dioxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3')<sup>1)</sup>  $C_{10}H_7O_6N$ , s. nebenstehende Formel.

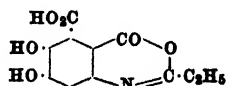


4'-Oxy-5'-methoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3')  $C_{11}H_9O_6N = (HO_2C)(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ N = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Aufbewahren von 5'-Methoxy-4'-acetoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3') (ELBEL, B. 19, 2308). — F: 198°.

4',5'-Dimethoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3')  $C_{12}H_{11}O_6N = (HO_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ N = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen von 5,6-Dimethoxy-anthranil-carbonsäure-(4) (S. 330) (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 19, 2289) oder des Natriumsalzes der 6-Amino-hemipinsäure (Bd. XIV, S. 644) (L., B. 19, 2920) mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Bei längerem Erhitzen von 6-Acetamino-hemipinsäure (Bd. XIV, S. 644) auf 125° (L., B. 19, 2922). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 165° (L.). Die Lösungen fluorescieren bläulich (L.). — Bei kurzem Erwärmen mit Alkalilauge entsteht 6-Acetamino-hemipinsäure (L.).

5'-Methoxy-4'-acetoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3')  $C_{13}H_{11}O_7N = (HO_2C)(CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ N = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen von 5-Oxy-6-methoxy-anthranil-carbonsäure-(4) (S. 329) mit Natriumacetat und Acetanhydrid (ELBEL, B. 19, 2308). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 205°. Leicht löslich in Benzol; die Lösung in Alkohol fluoresciert blau. — Geht beim Aufbewahren in 4'-Oxy-5'-methoxy-6-oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3') (s. o.) über.

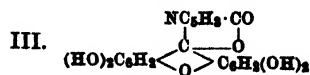
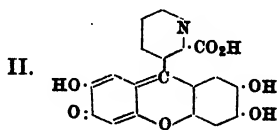
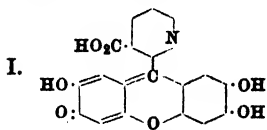
2. 4',5'-Dioxy-6-oxo-2-äthyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3')<sup>1)</sup>  $C_{11}H_9O_6N$ , s. nebenstehende Formel.



4',5'-Dimethoxy-6-oxo-2-äthyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(3')  $C_{13}H_{13}O_6N = (HO_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ N = C \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen von 5,6-Dimethoxy-anthranil-carbonsäure-(4) (S. 330) mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 19, 2289). — F: 139°.

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

2.6.7-Trioxo-9-[carboxy-pyridyl]-fluoron bezw. Lacton der [2.3.6.7.9-Pentaoxy-xanthy]-pyridin-carbonsäure  $C_{13}H_{11}O_7N$ , Formel I oder II bezw. III, s. Syst. No. 4447.



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## V. Sulfonsäuren.

### A. Monosulfonsäuren.

#### 1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4NS$ .

Derivat einer Sulfonsäure  $C_{10}H_7O_4NS$ .

Sultam der 4(oder 2)-Nitro-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.8 oder 4.8), 4(oder 2)-Nitro-naphthsultam-sulfonsäure-(2 oder 4)  $C_{10}H_6O_7N_2S_2$ . Formel I oder II. B. Beim Erwärmen von Naphthsultam-disulfonsäure-(2.4) mit Salpetersäure (D: 1,2) und 50%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 210222; C. 1909 II, 83; *Frdl.* 9, 178). — Natriumsalz. Gelbes, krystallinisches Pulver. Geht bei weiterer Einw. von Salpetersäure in 2.4-Dinitro-naphthsultam über. Färbt Wolle gelb.



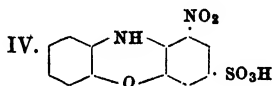
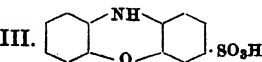
#### 2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4NS$ .

Sulfonsäuren  $C_{13}H_9O_4NS$ .

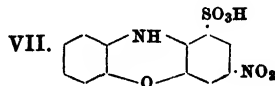
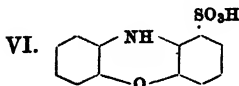
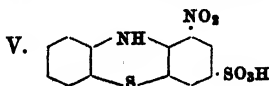
##### 1. Phenoxazin-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS$ , Formel III.

4-Nitro-phenoxazin-sulfonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_6N_2S$ , Formel IV.

B. Beim Erwärmen von 2'.6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(4') (Bd. XIV, S. 710) mit verd. Natronlauge (AGFA, D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 232; ULLMANN, A. 366, 108). — Natriumsalz. Braunrote Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit violettroter Farbe (AGFA). —  $KC_{13}H_9O_6N_2S$ . Braunrote, bronzeglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit violettroter, schwer in Alkohol mit kirschroter Farbe (U.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in Natronlauge mit kornblumenblauer Farbe. — Anilinsalz  $C_6H_7N + C_{13}H_9O_6N_2S$ . Rote, metallglänzende Nadeln. F: ca. 285° (Zers.) (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauroter Farbe, unlöslich in Äther und Benzol.



4-Nitro-phenthiazin-sulfonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_6N_2S_2$ , Formel V. B. Durch Kondensation von 2-Amino-thiophenol mit 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Wasser und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (ULLMANN, A. 366, 109). —  $KC_{13}H_9O_6N_2S_2$ . Kupferrote Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig mit weinroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in Alkalien mit blauer Farbe.



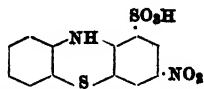
##### 2. Phenoxazin-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_9O_4NS$ , Formel VI.

2-Nitro-phenoxazin-sulfonsäure-(4)  $C_{13}H_9O_6N_2S$ , Formel VII. B. Beim Erwärmen von 4'.6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (Bd. XIV, S. 688) mit verd. Natronlauge (AGFA, D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 232; ULLMANN, A. 366, 116). —



$\text{NaC}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Rotbraune Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser mit rotbrauner Farbe; 100 Tle. Wasser von  $21^\circ$  lösen 0,396 g; schwer löslich in Alkohol mit orange-gelber Farbe (U.). Löslich in Natronlauge und starkem Ammoniak mit veilchenblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Orange umschlägt.

**2-Nitro-phenthiasin-sulfonsäure** - (4)  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 2-Amino-thiophenol mit 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Wasser und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (ULLMANN, A. 366, 118). —  $\text{NaC}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ . Braunviolette Nadeln (aus Wasser). Löslich in heißem Alkohol und Wasser mit rotbrauner, in konz. Mineralsäuren mit braungelber, in starker Kalilauge mit blauer Farbe.



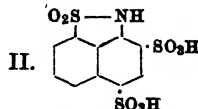
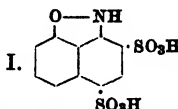
## B. Disulfonsäuren.

### 1. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-13}\text{O}_7\text{NS}_2$ .

#### Disulfonsäuren $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2$ .

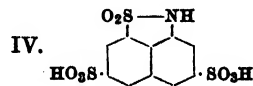
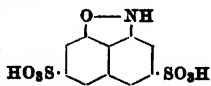
##### 1. Disulfonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2$ , Formel I.

Sultam der Naphthylamin- (1) - trisulfonsäure - (2.4.8), Naphthsultam - disulfonsäure - (2.4)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2$ , Formel II. B. Durch Erwärmen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) mit rauchender Schwefelsäure (DRESSEL, KOTHE, B. 27, 2139; BAYER & Co., D. R. P. 79566, 80668; *Frdd.* 4, 530, 561). Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure (B. & Co., D. R. P. 80668). — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf  $140$ – $150^\circ$  Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (DR., K.). Gibt beim Erhitzen mit 40%iger Schwefelsäure auf  $112$ – $114^\circ$  Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.8) (CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdd.* 4, 558). Beim Behandeln mit Salpetersäure erhält man je nach den Bedingungen 4(oder 2)-Nitro-naphthsultam-sulfonsäure-(2 oder 4) (BAYER & Co., D. R. P. 210222; C. 1909 II, 83; *Frdd.* 9, 178), 2,4-Dinitro-naphthsultam (B. & Co., D. R. P. 210222) oder 5,7-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)(?) (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1327). Gibt beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd und etwas Wasser 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) (DR., K., B. 27, 2141; B. & Co., D. R. P. 77703, 80668; *Frdd.* 4, 562, 748; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 75710). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_7\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Farblose Nadeln. Gibt 1 Mol Wasser bei  $100$ – $110^\circ$ , den Rest bei  $170$ – $180^\circ$  ab (DR., K., B. 27, 2140). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Alkohol und in starker Salzsäure. —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_7\text{NS}_2 + 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Wird bei  $160^\circ$  wasserfrei; zersetzt sich nicht bis  $180^\circ$  (DR., K., B. 27, 2139). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Methanol; die Lösungen fluorescieren grün.



##### 2. Disulfonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2$ , Formel III.

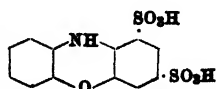
Sultam der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure - (3.6.8), Naphthsultam-disulfonsäure-(3.6)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2$ , Formel IV. B. Aus Naphthsultam-trisulfonsäure-(3.4(?).8) (S. 357) bei 2-stdg. Kochen mit 10%iger Salzsäure oder 20%iger Schwefelsäure (DRESSEL, KOTHE, B. 27, 2149). — Gibt bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8). Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd und etwas Wasser bei  $180^\circ$  entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_7\text{NS}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Tiefgelbe, mikroskopische Tafeln (aus verd. Alkohol). Wird bei  $180$ – $190^\circ$  wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser.



### 2. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-15}\text{O}_7\text{NS}_2$ .

#### Disulfonsäuren $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_7\text{NS}_2$ .

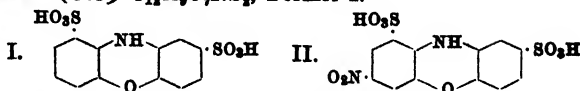
**1. Phenoxazin-disulfonsäure** - (2.4)  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_7\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 2-Amino-phenol mit nicht näher beschriebener, durch Nitrierung von 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 49) erhaltener 4-Chlor-5-nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Wasser und Erwärmen



des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (AGFA, D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 233). — Natriumsalz. Braune Krystalle. Die gelbrote wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge rotviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

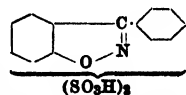
2. **Phenoxazin-disulfonsäure-(3.5)**  $C_{13}H_9O_7NS_2$ , Formel I.

7 - Nitro - phenoxazin - di-sulfonsäure-(3.5)  $C_{13}H_8O_9N_2S_2$ , Formel II. B. Aus 4'.6'-Dinitro-2 - oxy - diphenylamin - disulfonsäure-(5.2') durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (AGFA, D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839; *Frdl.* 9, 232). — Rötliche, metallisch glänzende Nadeln. Löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes ist dunkelorange.



3. Disulfonsäuren  $C_nH_{2n-17}O_7NS_2$ .

3-Phenyl-indoxazen-disulfonsäure-(x.x)  $C_{13}H_9O_7NS_2$ , s. nebenstehende Formel B. Bei gelindem Erwärmen von 3-Phenyl-indoxazen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) (COHN, M. 15, 647). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). —  $Na_2C_{13}H_9O_7NS_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $K_2C_{13}H_9O_7NS_2 + H_2O$ . Prismen (aus Alkohol). —  $Ag_2C_{13}H_9O_7NS_2$ . Gelatinöser Niederschlag. —  $BaC_{13}H_9O_7NS_2$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. —  $PbC_{13}H_9O_7NS_2$  (bei 120°). Blättchen. Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.



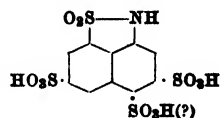
C. Trisulfonsäuren.

Derivate von Trisulfonsäuren  $C_{10}H_7O_{10}NS_3$ .

Sultam der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8), Naphthsultam-trisulfonsäure-(2.4.6)  $C_{10}H_7O_{11}NS_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf 80—90° (BAYER & Co., D. R. P. 84140; *Frdl.* 4, 534). — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser bei 150—160° 8-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) (B. & Co., D. R. P. 84597; *Frdl.* 4, 563). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 84140). —  $Na_4C_{10}H_7O_{11}NS_4 + 6H_2O$ . Krystalle (B. & Co., D. R. P. 84140).

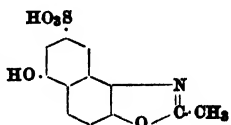


Sultam der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(3.4(7).6.8), Naphthsultam-trisulfonsäure-(3.4(7).6)  $C_{10}H_7O_{11}NS_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf 70—80° (DRESSEL, KOTHE, B. 27, 2147; BAYER & Co., D. R. P. 84139; *Frdl.* 4, 532). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure oder 20%iger Schwefelsäure Naphthsultam-disulfonsäure-(3.6) (D., K.; B. & Co.). Liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge auf 100—130° 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (D., K.). —  $Na_2C_{10}H_7O_{11}NS_4 + 4H_2O$ . Farblose oder gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (D., K.). Die Lösungen sind farblos oder schwach rötlich und fluorescieren nicht. —  $Na_4C_{10}H_7O_{11}NS_4 + 4H_2O$ . Gelbe Krystallaggregate (aus verd. Alkohol). Wird erst bei 170—180° vollständig wasserfrei (D., K.). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (B. & Co.). — Bariumsalz. Gelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser (D., K.).



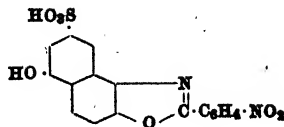
D. Oxy-sulfonsäuren.

8' - Oxy - 2 - methyl - [naphtho - 1'.2':4.5 - oxazol] - sulfonsäure-(7')<sup>1)</sup>  $C_{13}H_9O_8NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Amino-1,8-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Acetanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 165102; C. 1905 II, 1761; *Frdl.* 8, 694). — Gibt mit Diazoverbindungen rote bis violette Azofarbstoffe.



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5'-Oxy-2-[8-nitro-phenyl]-[naphtho-1'2':4,5-oxazol]-sulfonsäure-(7')<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{10}O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 5-Amino-1,6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Soda-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 165102; C. 1905 II, 1761; *Frdl.* 8, 694). — Gibt mit diazotiertem Tolidin oder Dianisidin blauviolette Azofarbstoffe.



## E. Oxo-sulfonsäuren.

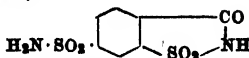
### 1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ .

##### 1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_7H_5O_2N$ .

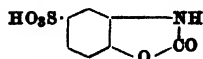
###### 1. Sulfonsäure des $\alpha,\beta$ -Benzisoxazolons $C_7H_5O_2N$ (S. 168).

$\alpha,\beta$ -Benzisoxathiazolon-sulfamid-(6)-1-dioxyd, Saccharin-sulfonsäure-(6)-amid  $C_7H_5O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von Toluol-disulfonsäure-(2,4)-diamid mit Kaliumpermanganat in heißer wäßriger Lösung (FAHLBERG, *Am.* 2, 185). Aus 2,4-Disulfamid-benzoesäure-äthylester (Bd. XI, S. 393) beim Erhitzen oder bei der Einw. von Kalilauge (F., List, B. 20, 1602). — Krystallisiert aus verdünnten wäßrigen Lösungen in Tafeln, aus gesättigten wäßrigen Lösungen als feines Pulver. F: 285° (unkorr.; teilweise Zersetzung) (F., *Am.* 2, 186). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in kalter Salzsäure (F.). — Geht bei 4—5 stdg. Kochen mit verd. Salzsäure in 4-Sulfamid-2-sulfo-benzoesäure über (F.). Gibt beim Eindampfen mit Kalilauge das Kaliumsalz der 2,4-Disulfamid-benzoesäure (F., L., B. 21, 246; vgl. F.). Reagiert nicht mit Phosphorpentachlorid (F.). Liefert bei Einw. von alkoh. Salzsäure 2,4-Disulfamid-benzoesäure-äthylester (F.). —  $K_2C_7H_3O_2N_2S_2$ , zerfließlich; reagiert stark alkalisch (F., L., B. 20, 1602). —  $Cu(C_7H_3O_2N_2S)_2 + 4H_2O$ . Blaue, mikroskopische Nadeln (F., L., B. 21, 248). —  $AgC_7H_3O_2N_2S_2$ . Undeutlich krystallinisch (F., L., B. 21, 248). —  $Ba(C_7H_3O_2N_2S_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallwarzen (F., L., B. 21, 248).

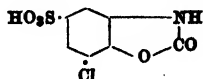


###### 2. Sulfonsäuren des Benzoxazolons $C_7H_5O_2N$ (S. 177).

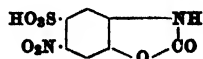
Benzoxazolonsulfonsäure-(5)  $C_7H_5O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Phosgen auf das Dinatriumsalz der 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) in kalter wäßriger Lösung (Höchstes Farb., D. R. P. 188378; C. 1907 II, 1467; *Frdl.* 8, 1359). — Krystalle. Löslich in heißem Wasser.



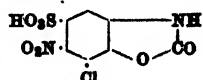
7-Chlor-benzoxazolonsulfonsäure-(5)  $C_7H_4O_2NCIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von 6-Chlor-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Höchstes Farb., D. R. P. 197807; C. 1906 I, 1812; *Frdl.* 9, 151). — Natriumsalz. Fast farblose Krystalle.



6-Nitro-benzoxazolonsulfonsäure-(5)  $C_7H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Nitrierung von Benzoxazolonsulfonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (Höchstes Farb., D. R. P. 188378; C. 1907 II, 1467; *Frdl.* 8, 1359). — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 5-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4). — Kaliumsalz. Löslich in Wasser mit gelblicher Farbe.

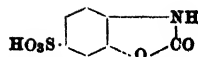


7-Chlor-6-nitro-benzoxazolonsulfonsäure-(5)  $C_7H_3O_2N_2CIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 7-Chlor-benzoxazolonsulfonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20° (Höchstes Farb., D. R. P. 197807; C. 1906 I, 1812; *Frdl.* 9, 151). — Gibt beim Kochen mit Kalkmilch 6-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4). Gelbliche Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

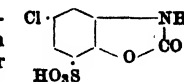


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

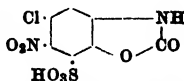
**Benzoaxazon-sulfonsäure-(6)**  $C_7H_5O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von Benzoaxazon mit rauchender Schwefelsäure (63%  $SO_3$ ) bei 5–10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 197496; C. 1908 I, 1656; *Frdl.* 9, 148). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 6-Amino-phenol-sulfonsäure-(3). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natriumchlorid-Lösung.



**5-Chlor-benzoaxazon-sulfonsäure-(7)**  $C_7H_4O_4NClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) in Natronlauge bei 5–10° (Höchst Farb., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812; *Frdl.* 9, 150). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.



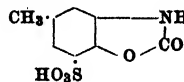
**5-Chlor-6-nitro-benzoaxazon-sulfonsäure-(7)**  $C_7H_3O_4N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 5-Chlor-benzoaxazon-sulfonsäure-(7) mit Salpeterschwefelsäure bei 10–20° (Höchst Farb., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812; *Frdl.* 9, 150). — Gibt beim Kochen mit Kalkmilch 4-Chlor-3-nitro-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2). — Kaliumsalz. Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.



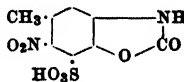
## 2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$ .

### 1. Sulfonsäuren des 5-Methyl-benzoaxazolons $C_8H_7O_2N$ (S. 193).

**5-Methyl-benzoaxazon-sulfonsäure-(7)**  $C_8H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf eine Lösung von 6-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 820) in Natronlauge (Höchst Farb., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812; *Frdl.* 9, 151). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

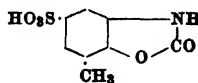


**6-Nitro-5-methyl-benzoaxazon-sulfonsäure-(7)**  $C_8H_6O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 5-Methyl-benzoaxazon-sulfonsäure-(7) mit Salpeterschwefelsäure bei 10–20° (Höchst Farb., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812; *Frdl.* 9, 151). — Gibt beim Kochen mit Kalkmilch 3-Nitro-6-amino-p-kresol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 820). — Kaliumsalz. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe.

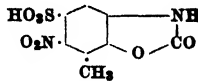


### 2. Sulfonsäuren des 7-Methyl-benzoaxazolons $C_8H_7O_2N$ .

**7-Methyl-benzoaxazon-sulfonsäure-(5)**  $C_8H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf eine Lösung von 6-Amino-o-kresol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 818) in Natronlauge (Höchst Farb., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812; *Frdl.* 9, 151). — Natriumsalz. Fast farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

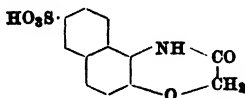


**6-Nitro-7-methyl-benzoaxazon-sulfonsäure-(5)**  $C_8H_6O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 7-Methyl-benzoaxazon-sulfonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure bei 10–20° (Höchst Farb., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812; *Frdl.* 9, 151). — Gibt beim Kochen mit Kalkmilch 3-Nitro-6-amino-o-kresol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 819). — Kaliumsalz. Fast farblose Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.



## b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{20}H_{2n-15}O_2N$ .

**5-Oxo-dihydro-[naphtho-2':1':2.3-(1.4-oxazin)]-sulfonsäure-(6)<sup>1)</sup>**, Lactam der [6-Sulfo-1-amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure  $C_{20}H_{15}O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [1-Nitro-6-sulfo-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (Bd. XI, S. 285) mit Eisenpulver und siedender verdünnter Essigsäure (BASF, D. R. P. 58614; *Frdl.* 3, 439). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge [6-Sulfo-1-amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (Bd. XIV, S. 848). —  $NaC_{12}H_9O_4NS$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

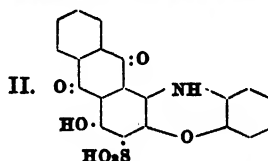
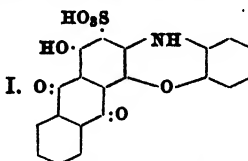
## 2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

**2.4-Dioxo-5-[4(9)-sulfo-benzal]-thiazolidin**  $C_{10}H_7O_5NS_2 = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CO \cdot$

B. Beim Erhitzen von 2.4-Dioxo-5-benzal-thiazolidin (S. 271) oder des Natriumsalzes der  $\alpha$ -Carbaminylmercapto-zimtsäure (Bd. X, S. 305) mit konz. Schwefelsäure auf  $150^\circ$  (ANDREASCH, *M.* 10, 77). Beim Erhitzen von 5-Benzal-rhodanin (S. 272) mit konz. Schwefelsäure auf  $110^\circ$  (GINSBURG, BONDEZYNSKI, *B.* 19, 119). — Das Natriumsalz gibt beim Abdampfen mit Salpetersäure (D: 1,22) ein gelbes Natriumsalz  $NaC_{10}H_5O_5NS_2$  (Krystalle aus Alkohol) und ein farbloses Natriumsalz  $NaC_{10}H_5O_5N_2S_2 + H_2O$  (Nadeln aus Alkohol; in Alkohol leichter, in Wasser schwerer löslich als das gelbe Salz) (G., B.). —  $NH_4C_{10}H_5O_5NS_2$ . Krystalle (aus Wasser) (G., B.). —  $NaC_{10}H_5O_5NS_2$ . Schuppen (aus Wasser) (G., B.; A.). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (A.). —  $KC_{10}H_5O_5NS_2$ . Krystalle (aus Wasser) (G., B.).

## F. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

**3-Oxy-1.2-phthalyl-phenoxasin-sulfonsäure-(4)** oder **2-Oxy-3.4-phthalyl-phenoxasin-sulfonsäure-(1)**  $C_{20}H_{11}O_7NS$ , Formel I oder II. B. Man erhitzt das Kaliumsalz der 1.2.4-Trioxo-anthrachinon-sulfonsäure-(3) mit 2-Amino-phenol und Borsäure in Wasser auf  $140^\circ$  unter Druck (Höchstes Farbw., D. R. P. 156477; *C.* 1905 I, 481; *Frdl.* 8, 322). — Das beim Auflösen des mit verd. Soda-Lösung ausgelaugten Reaktionsprodukts in Wasser und Fällen



mit Natriumchlorid erhaltene Salz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser mit blauer Farbe. Wird aus der wäßr. Lösung durch Natronlauge oder Soda gefällt. Färbt ungebeizte Wolle blau. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

## VI. Amine.

### A. Monoamine.

#### 1. Monoamine $C_nH_{2n+2}ON_2$ .

Amin  $CH_3ON_2 = H_3N \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} NH$ .

**N-Oxy-N.N'-diphenyl-formamidin**  $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} H \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_5$  s. Bd. XV, S. 8.

#### 2. Monoamine $C_nH_{2n}ON_2$ .

1. **2-Amino- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_3H_5ON_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ H_2C-O \cdot \dot{C} \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit Oxazolidon-(2)-imid, S. 135.

**2-Anilino- $\Delta^2$ -thiazolin (N-Phenyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff)**  $C_8H_{10}N_2S = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ H_2C-S \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit Thiazolidon-(2)-anil, S. 137.

**2-Methylanilino- $\Delta^2$ -thiazolin, N-Methyl-N-phenyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff**  $C_{10}H_{12}N_2S = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ H_2C-S \cdot \dot{C} \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Thiazolidon-(2)-anil beim Erwärmen mit Methyljodid (MENNE, B. 33, 660). — Öl. —  $C_{10}H_{12}N_2S + HI$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

**2-[ $\alpha$ -Dimethyl-thioureido]- $\Delta^2$ -thiazolin, N.N'-Dimethyl-N-[ $\Delta^2$ -thiasolinylnyl-(2)]-thioharnstoff, N<sup>b</sup>.N<sup>c</sup>-Dimethyl-S<sup>1</sup>.N<sup>a</sup>-äthylen-isodithiobiuret (zur Stellsbezeichnung vgl. JOHNSON, Am. 30, 171 Anm. 1)**  $C_6H_{11}N_3S_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ H_2C-S \cdot \dot{C} \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Bildet sich neben Thiazolidon-(2)-methylimid (S. 137) beim Behandeln von  $\beta$ -Brom-äthylamin in Benzol mit Methylsenföl (GABRIEL, B. 22, 1148, 1150). Entsteht auch direkt aus Thiazolidon-(2)-methylimid bei Einw. von Methylsenföl (G.). — Nadeln oder Blättchen (aus Methanol oder Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Ligroin.

**2-[ $\alpha$ -Diphenyl-thioureido]- $\Delta^2$ -thiazolin, N.N'-Diphenyl-N-[ $\Delta^2$ -thiasolinylnyl-(2)]-thioharnstoff, N<sup>b</sup>.N<sup>c</sup>-Diphenyl-S<sup>1</sup>.N<sup>a</sup>-äthylen-isodithiobiuret (zur Stellsbezeichnung vgl. JOHNSON, Am. 30, 171 Anm. 1)**  $C_{16}H_{15}N_3S_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ H_2C-S \cdot \dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Entsteht neben Thiazolidon-(2)-anil bei der Einw. von Phenylsenföl auf  $\beta$ -Brom-äthylamin in Benzol (MENNE, B. 33, 659, 660). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 113°. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird Thiazolidon-(2)-anil abgespalten.

2. **2-Amino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_4H_7ON_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit 5-Methyl-oxazolidon-(2)-imid, S. 144.

**2-Anilino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxazolin**  $C_{10}H_{13}ON_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-N \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit 5-Methyl-oxazolidon-(2)-anil, S. 144.

**2-Methylanilino-5-methyl- $\Delta^2$ -oxasolin**  $C_{11}H_{14}ON_2 =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$$
  
*B.* Aus N-Methyl-N'-allyl-N-phenyl-harnstoff beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (MENKE, *B.* 33, 662). — Öl. — Pikrat  $C_{11}H_{14}ON_2 + C_6H_5O_2N_2$ . F: 156–157°.

**2-Amino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_4H_8N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$$
 ist desmotrop mit  
 5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid, S. 146.

**2-Dimethylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_6H_{12}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$
 *B.*  
 Aus N,N-Dimethyl-N'-allyl-thioharnstoff beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160–200° oder mit konz. Schwefelsäure auf 100° (GADAMER, *Ar.* 233, 681). —  $2C_6H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

**2-Diäthylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_8H_{16}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(C_2H_5)_2 \end{array}$$
 *B.*  
 Aus N,N-Diäthyl-N'-allyl-thioharnstoff beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° (AVENARIUS, *B.* 24, 264). Aus 2-Äthylamino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 147) beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (A.). — Widerlich riechendes Öl. Kp: 226°. —  $2C_8H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. F: 160°. — Pikrat. Krystalle. F: 99°.

**2-Methylanilino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_{11}H_{14}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$$
  
*B.* Aus Methylanilin beim Erhitzen mit Allylsenöl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure im Rohr bei 100° (PRAGER, *B.* 22, 2996). Aus 2-Anilino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 147) beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid (P.) oder beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 100° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 70). — Eigentümlich riechendes Öl. Destilliert unzersetzt gegen 300° (P.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol; leicht löslich in verd. Säuren (Y., C.). Reagiert gegen Lackmus alkalisch (P.). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure auf 150–160°  $\beta$ -Methyl-aurin und Methylanilin (P.). —  $2C_{11}H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Platten. F: 183–184° (P.), 184° (Y., C.). — Pikrat  $C_{11}H_{14}N_2S + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 114–115° (Y., C.), 125° (P.). Leicht löslich in Alkohol (Y., C.).

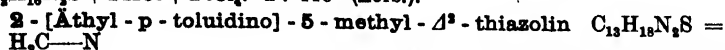
**2-Äthylanilino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_{13}H_{18}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5 \end{array}$$
  
*B.* Aus 2-Anilino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 147) beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 70). — Charakteristisch riechendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, sehr schwer in Wasser. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150–200°  $\beta$ -Methyl-aurin. —  $2C_{13}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrotes Krystallpulver. F: 156° (Zers.).

**2-[Methyl-o-toluidino]-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_{13}H_{18}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.* Aus 2-o-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 147) beim Behandeln mit Methyljodid (PRAGER, *B.* 22, 2999; YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 75). — Eigentümlich riechendes Öl. Destilliert unzersetzt gegen 295° (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und nachfolgender Einw. von konz. Salzsäure bei 150–200°  $\beta$ -Methyl-aurin (P.; Y., C.). — Hydrojodid. Tafeln (aus Alkohol). F: 165–166° (P.). —  $2C_{13}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 200° (P.; Y., C.). — Pikrat  $C_{13}H_{18}N_2S + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Prismen. F: 137–138° (P.).

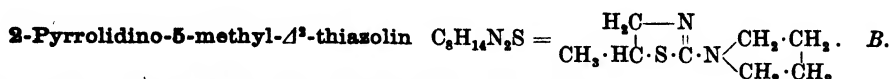
**2-[Äthyl-o-toluidino]-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_{15}H_{22}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.* Aus 2-o-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 147) beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 75). — Charakteristisch riechendes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und nachfolgender Spaltung mit konz. Salzsäure  $\beta$ -Methyl-aurin und Äthyl-o-toluidin. —  $2C_{15}H_{22}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle. F: 203° (Zers.).

**2-[Methyl-p-toluidino]-5-methyl- $\Delta^2$ -thiasolin**  $C_{13}H_{18}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} H_3C-N \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$
 *B.* Aus 2-p-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 148) beim Schütteln mit Methyljodid (YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 72). — Charakteristisch riechen-

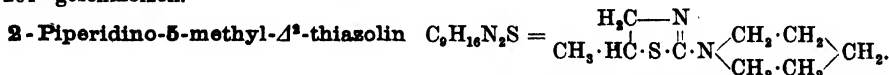
des Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure auf 150–200°  $\beta$ -Methyl-aurin und Methyl-p-toluidin. —  $2C_{11}H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . F: 110° (Zers.).



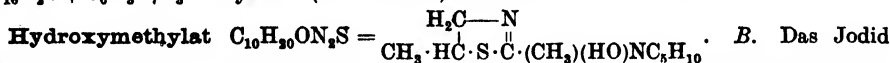
$CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2-p-Toluidino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (S. 148) beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (YOUNG, CROOKES, Soc. 89, 73). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und nachfolgendem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° bis 200°  $\beta$ -Methyl-aurin und Äthyl-p-toluidin. —  $2C_{13}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. F: 189–190° (Zers.).



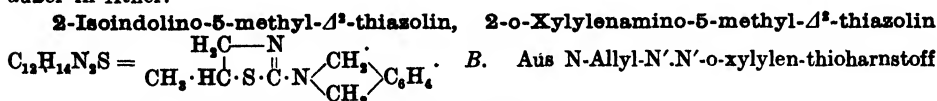
Aus N-Allyl-N'-N'-tetramethylen-thioharnstoff (Bd. XX, S. 6) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (SCHLINCK, B. 32, 956). — Gelbes, fäkalartig riechendes Öl. Kp: 245–250°. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Säuren. —  $C_8H_{14}N_2S + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 107–108°. —  $2C_8H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich von 182° an und ist bei 201° geschmolzen.



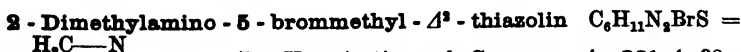
B. Aus N-Allyl-N'-N'-pentamethylen-thioharnstoff (Bd. XX, S. 57) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (AVENARIUS, B. 24, 265). — Gelbliches Öl. Kp: 277°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Sättigen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit Chlor  $\beta$ -Methyl-aurin. Ist gegen Kochen mit Natrium und Amylalkohol und gegen Erhitzen mit Phosphoniumjodid auf 200° beständig. — Pikrat  $C_9H_{16}N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 112°.



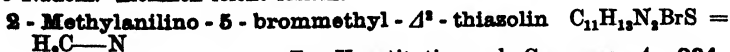
Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Piperidino-5-methyl- $\Delta^2$ -thiazolin; man erhält die freie Base beim Schütteln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd (AVENARIUS, B. 24, 265). — Nicht rein erhalten. Gelbliches, hummerartig riechendes Öl. — Jodid  $C_{10}H_{20}SN_2 \cdot I$ . Sehr hygroskopische Krystalle. F: 67°. Sehr leicht löslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln außer in Äther.



Aus N-Allyl-N'-N'-o-xylylen-thioharnstoff (Bd. XX, S. 280) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (FRÄNKEL, B. 33, 2814). — Nadeln (aus Essigester). F: 78–80°. — Hydrochlorid. Löslich in Wasser und verd. Salzsäure.



$CH_3 \cdot Br \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} \cdot N(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 231, 1, 38, 45. — B. Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Brom auf die gekühlte alkoholische Lösung von N,N-Dimethyl-N'-allyl-thioharnstoff (G., Ar. 233, 672). — Salze: G., Ar. 233, 673. —  $C_6H_{11}N_2BrS + HCl$ . Krystalle. F: 191–192°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{11}N_2BrS + HBr$ . Nadeln. F: 207,5–208°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $C_6H_{11}N_2BrS + HCl + AuCl_3$ . Krystalle. F: 70°. Schwer löslich. —  $2C_6H_{11}N_2BrS + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln. Ziemlich leicht löslich.



$CH_3 \cdot Br \cdot HC \cdot S \cdot \dot{C} \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 234, 45. — B. Aus  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylenöl bei Einw. von Methylanilin in alkoh. Lösung (DIXON, Soc. 69, 29). — Bräunliches Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löslich



in Salzsäure (D.). — Zersetzt sich bei Einw. von Salpetersäure (D.). —  $C_{11}H_{15}N_2BrS + HBr$ . Prismen (aus Wasser). F: 183—184° (korr.) (D.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (D.).

**2 - Piperidino - 5 - brommethyl - 4<sup>a</sup> - thiasolin**  $C_9H_{15}N_2BrS =$   

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ CH_2Br-HC-S-C-N \begin{array}{l} \swarrow CH_2-CH_2 \\ \searrow CH_2-CH_2 \end{array} CH_2 \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 234, 45. — B.

Das Hydrobromid entsteht beim Versetzen einer alkoh. Lösung von  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylsenföf mit Piperidin (DIXON, *Soc.* 69, 30). — Sirup. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Alkalilauge, löslich in Säuren (D.). —  $C_9H_{15}N_2BrS + HBr$ . Prismen (aus Alkohol). F: 189—190° (korr.) (D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Wasser. Die wäBr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

### 3. Monoamine $C_nH_{2n-2}ON_2$ .

**1. 2-Amino-oxazol**  $C_2H_4ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} HC-N \\ || \\ HC-O-C-NH_2 \end{array}$$

**2-Amino-thiazol**  $C_2H_4N_2S =$   

$$\begin{array}{c} HC-N \\ || \\ HC-S-C-NH_2 \end{array}$$
 ist desmotrop mit Thiazolon-(2)-imid, S. 155.

**2- $\alpha$ -Thenylidenamino-thiazol<sup>1)</sup>**  $C_8H_6N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} HC-N \quad HC-CH \\ || \quad || \\ HC-S-C-N:CH-C-S-CH \end{array}$$

$\alpha$ -Form. B. Aus 1 Mol  $\alpha$ -Thiophenaldehyd und 1 Mol 2-Amino-thiazol bei gelindem Erwärmen oder längerem Schütteln (HANTZSCH, WITZ, *B.* 34, 845). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 109°. — Wird beim Schmelzen an der Luft teilweise zersetzt, geht beim Schmelzen im Stickstoffstrom in die  $\beta$ -Form (s. u.) über.

$\beta$ -Form. B. s. bei der  $\alpha$ -Form. — F: 47—48° (HANTZSCH, WITZ, *B.* 34, 845). In Alkohol, Äther und Benzol leichter löslich als die  $\alpha$ -Form. — Geht beim Aufbewahren und beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die  $\alpha$ -Form über; beim Lösen in Alkohol bildet sich daneben in geringer Menge N.N'-[ $\alpha$ -Thenyliden]-bis-[2-amino-thiazol] (S. 155).

### 2. Amine $C_4H_6ON_2$ .

**1. 5-Amino-2-methyl-oxazol**  $C_4H_6ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} HC-N \\ || \\ H_2N-C-O-C-CH_3 \end{array}$$

**5-Amino-2-methyl-thiazol**  $C_4H_6N_2S =$   

$$\begin{array}{c} HC-N \\ || \\ H_2N-C-S-C-CH_3 \end{array}$$
 ist desmotrop mit 2-Methyl-thiazolon-(5)-imid, S. 158.

**2. 2-Amino-4-methyl-oxazol**  $C_4H_6ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3-C-N \\ || \\ HC-O-C-NH_2 \end{array}$$

**2-Amino-4-methyl-thiazol**  $C_4H_6N_2S =$   

$$\begin{array}{c} CH_3-C-N \\ || \\ HC-S-C-NH_2 \end{array}$$
 ist desmotrop mit 4-Methyl-thiazolon-(2)-imid, S. 159.

**2-Dibenzylamino-4-methyl-thiazol**  $C_{18}H_{18}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} CH_3-C-N \\ || \\ HC-S-C-N(CH_2-C_6H_5)_2 \end{array}$$
 B. Aus N.N-Dibenzyl-thioharnstoff beim Kochen mit Chloracetat in Alkohol (MARCHESSI, *G.* 24 I, 65). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 50°. Löslich in Alkohol und Äther.

**Dimethyl-bis-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-ammoniumhydroxyd**  $C_{10}H_{18}ON_4S_2 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3-C-N \\ || \\ HC-S-C-N(CH_2)_2(OH)-C-S-CH \end{array}$$
 — Jodid  $C_{10}H_{14}S_2N_4I$ . B. Entsteht in geringer Menge neben dem Hydrojodid des 3,4-Dimethyl-thiazolon-(2)-imids bei der Einw. von Methyljodid auf 4-Methyl-thiazolon-(2)-imid (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3122, 3131). Nadeln. Verkohlt bei 260°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung Thenyliden vgl. Bd. XVII, S. 29 Anm. 3.

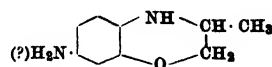
**3. 5-Amino-4-methyl-3-äthyl-isoxazol**  $C_6H_{10}ON_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C - C \cdot C_2H_5 \\ H_2N \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N \end{matrix}$  ist desmotrop mit 4-Methyl-3-äthyl-isoxazolon-(5)-imid, S. 162.

#### 4. Monoamine $C_nH_{2n-6}ON_2$ .

**1. Amin**  $C_7H_9ON_2 = H_2N \cdot (C_6H_5)C \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \end{smallmatrix} \diagdown \cdot NH$ .

**N-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin**  $C_{20}H_{19}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot (C_6H_5)C \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \end{smallmatrix} \diagdown \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N(:O) \cdot C_6H_5$  s. Bd. XV, S. 8.

**2. 7(?) -Amino-3-methyl-phenmorphelin**  $C_9H_{11}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 7(?) -Nitro-3-methyl-phenmorpholin (S. 37) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1639). — Unbeständiges Öl.



**7(P) - [ω-Phenyl-ureido] - 3 - methyl - phenmorpholin - carbonsäure - (4) - anilid**  $C_{23}H_{21}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ . B. Aus 7(?) -Amino-3-methyl-phenmorpholin (s. o.) beim Behandeln mit Phenylisocyanat (STOERMER, BROCKERHOF, B. 30, 1640). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 207°.

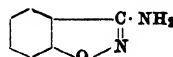
#### 5. Monoamine $C_nH_{2n-8}ON_2$ .

**1. Amine**  $C_7H_9ON_2$ .

**1. 3 - Amino - αβ - benzisoxazol**  $C_7H_9ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

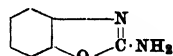
**3 - Amino - αβ - benzisothiazol - 1 - dioxyd, Pseudosaccharinamid**

$C_7H_9O_2N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup (NH_2) \\ SO_2 \end{smallmatrix} \diagdown N$  ist desmotrop mit 3-Imino-αβ-benzisothiazolin-1-dioxyd, Saccharinimid, S. 171.



**2. 2 - Amino - benzoxazol (O.N - o - Phenylen-isoharnstoff)**  $C_7H_9ON_2$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Benzoxazolonimid, S. 177.

**2 - Anilino - benzoxazol (N-Phenyl-O.N'-o-phenylen-isoharnstoff)**  $C_{13}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ O \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit Benzoxazolon-anil, S. 178.



**2 - Methylanilino - benzoxazol, N-Methyl-N-phenyl-O.N'-o-phenylen-isoharnstoff**  $C_{14}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ O \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoxazolthion (S. 181) beim Kochen mit Methylanilin (KALCKHOFF, B. 16, 1827). — Intensiv blau fluoreszierendes Öl. Ist weit oberhalb 360° unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Salzsäure; wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt (K., Priv.-Mitt.). —  $2C_{14}H_{13}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Braungelbe Prismen.

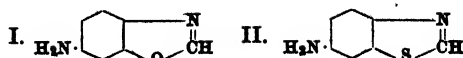
**2 - Acetylanilino - benzoxazol, N-Phenyl-N-acetyl-O.N'-o-phenylen-isoharnstoff**  $C_{15}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ O \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 178.

**2 - Amino - benzthiazol (S.N - o - Phenylen-isothioharnstoff)**  $C_7H_9N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ S \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot NH_2$  ist desmotrop mit Benzthiazolonimid, S. 182.

**2 - Acetylanilino - benzthiazol, N-Phenyl-N-acetyl-S.N'-o-phenylen-isothioharnstoff**  $C_{15}H_{11}ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ S \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 183.

3. 6-Amino-benzoxazol  $C_7H_6ON_2$ .

Formel I.

6-Amino-benzthiazol  $C_7H_6N_2S$ ,

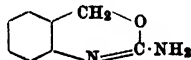
Formel II. B. Aus 2,5-Diamino-thiophenol beim Kochen mit konz. Ameisensäure (MYLIUS, Dissertation [Berlin 1883], S. 58). Aus 6-Nitro-benzthiazol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (M., Diss., S. 38). — Prismen (aus Wasser). F: 87°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung eine intensiv blaue Färbung. — Salze: M.

6-Dimethylamino-benzthiazol  $C_9H_{10}N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 < \underset{S}{N} > CH$ . B. Aus S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 558) bei Einw. von Formaldehyd in saurer oder neutraler Lösung und nachfolgender Behandlung mit salpetriger Säure oder beim Kochen mit Ameisensäure (SCHMIDT, B. 39, 2409). Aus der Verbindung  $C_9H_{10}O_2N_2S_2$  (Schwefligsäure-mono-[6-dimethylamino-benzthiazoliny-(2)-ester]?, Bd. XIII, S. 559) beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilauge (SCH., B. 39, 2410). — Blättchen (aus Petroläther + Benzol). F: 73,5—74°. Ist unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in siedendem Petroläther, schwer in heißem Wasser. Unlöslich in verd. Essigsäure und sehr verd. Mineralsäuren. — Zersetzt sich allmählich an der Luft. — Gibt beim Kochen mit einer Spur Ferrichlorid in salzsaurer Lösung eine grünblaue Färbung, die beim Abkühlen und auf Wasserzusatz in Hellblau übergeht.

6-Acetamino-benzthiazol  $C_9H_8ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 < \underset{S}{N} > CH$ . B. Aus 6-Amino-benzthiazol bei Einw. von Essigsäureanhydrid (MYLIUS, Dissertation [Berlin 1883], S. 40). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 84°. Schwer löslich in konz. Säuren. —  $2C_9H_8ON_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen.

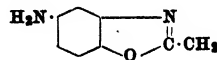
2. Amine  $C_8H_8ON_2$ .

1. 2-Amino-4,5-benzo-1,3-oxazin  $C_8H_8ON_2$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Imino-dihydro-4,5-benzo-1,3-oxazin, S. 186.

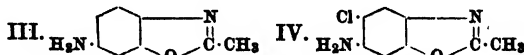


2-Amino-4,5-benzo-1,3-thiazin  $C_8H_8N_2S = C_6H_4 < \underset{N}{CH_2 \cdot S} > NH_2$ , ist desmotrop mit 2-Imino-dihydro-4,5-benzo-1,3-thiazin, S. 187.

2. 5-Amino-2-methyl-benzoxazol  $C_8H_8ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

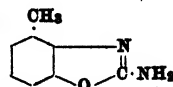


5-Acetamino-2-methyl-benzthiazol  $C_{10}H_{10}ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 < \underset{S}{N} > C \cdot CH_3$ . B. Aus 2,2'-Dinitro-4,4'-diamino-diphenyldisulfid bei Einw. von Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid (H. A. MÜLLER, Ztschr. f. Farbenindustrie 5, 359; C. 1906 II, 1587). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 159°.

3. 6-Amino-2-methyl-benzoxazol  $C_8H_8ON_2$ , Formel III.

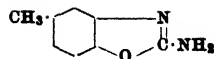
5-Chlor-6-amino-2-methyl-benzoxazol  $C_8H_7ON_2Cl$ , Formel IV. B. Aus 5-Chlor-6-nitro-2-methyl-benzoxazol bei der Reduktion mit Eisen in essigsaurer Lösung bei 80° (KALLE & Co., D. R. P. 200601; C. 1906 II, 554; Frdl. 9, 333). — Die durch Diazotieren erhaltene Diazoverbindung gibt mit 1,8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3,6) einen blauen Wollfarbstoff.

6-Dimethylamino-2-methyl-benzthiazol  $C_{10}H_{12}N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 < \underset{S}{N} > C \cdot CH_3$ . B. Aus dem Zinksalz des 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenols beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Benzol im Rohr auf 100° (BERNTSEN, A. 251, 29). — Gelbes Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{10}H_{12}N_2S + HCl$ . Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. 2-Amino-4-methyl-benzoxazol  $C_8H_8ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

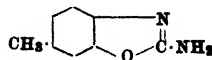
2-[Acetyl-o-toluidino]-4-methyl-benzthiazol  $C_{17}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 < \underset{S}{N} > C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 193.

5. **2-Amino-5-methyl-benzoxazol**  $C_8H_9ON_2$ , s. nebenstehende Formel.



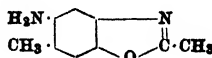
**2-Acetylanilino-5-methyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{<N>} \cdot C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 194.

6. **2-Amino-6-methyl-benzoxazol**  $C_8H_9ON_2$ , s. nebenstehende Formel.



**2-[Acetyl-p-toluidino]-6-methyl-benzthiazol**  $C_{17}H_{16}ON_2S =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{<N>} \cdot C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 194.

3. **5-Amino-2,6-dimethyl-benzoxazol**  $C_9H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

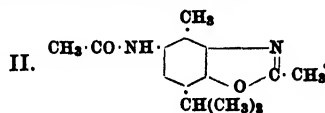
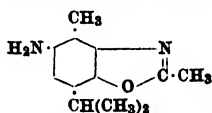


**5-Acetamino-2,6-dimethyl-benzthiazol**  $C_{11}H_{12}ON_2S =$   
 $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)(CH_3)C_6H_5 \cdot \text{<N>} \cdot C \cdot CH_3$ . B. Aus 4.6.4'.6'-Tetraamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfid beim Erwärmen mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid (SCHULTZ, BEY-SCHLAG, B. 42, 751). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

#### 4. Amine $C_{12}H_{16}ON_2$ .

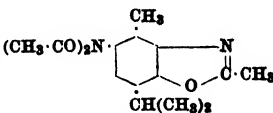
1. **5-Amino-2,4-dimethyl-7-isopropyl-benzoxazol**  $C_{13}H_{16}ON_2$ , Formel I.

**5-Acetamino-2,4-dimethyl-7-isopropyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{18}O_2N_2$ , Formel II. B. Aus I.



**2,4-Diamino-thymol-hydrochlorid** beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 210° (MAZZARA, G. 20, 423). Aus 5-Diacetamino-2,4-dimethyl-7-isopropyl-benzoxazol (s. u.) bei Einw. von Salzsäure (M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—134°. Reichlich löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in verd. Alkohol, schwer in Äther und Petroläther. Gibt mit Essigsäureanhydrid bei 200° wieder 5-Diacetamino-2,4-dimethyl-7-isopropyl-benzoxazol.

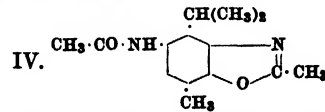
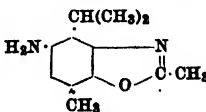
**5-Diacetamino-2,4-dimethyl-7-isopropyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Hydrochlorid des 2,4-Diamino-thymols bei kurzem Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 200° (MAZZARA, G. 20, 421).



Aus O.N.N'.N'.N'-Pentaacetyl-[2,4-diamino-thymol] beim Erhitzen auf 200—260° (M.). — Tafeln (aus Petroläther). F: 92—94°. Löslich in verd. Alkohol. — Wird von verd. Salzsäure in 5-Acetamino-2,4-dimethyl-7-isopropyl-benzoxazol übergeführt. Zersetzt sich bei längerer Einw. von Alkalilaugen.

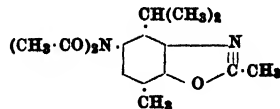
2. **5-Amino-2,7-dimethyl-4-isopropyl-benzoxazol**  $C_{13}H_{16}ON_2$ , Formel III.

**5-Acetamino-2,7-dimethyl-4-isopropyl-benzoxazol**  $C_{14}H_{18}O_2N_2$ , Formel IV. B. Aus III.



**4,6-Diamino-carvacrol-hydrochlorid** beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 210° (MAZZARA, G. 20, 428). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—192°.

**5-Diacetamino-2,7-dimethyl-4-isopropyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Acetamino-2,7-dimethyl-4-isopropyl-benzoxazol (s. o.) beim Erhitzen mit 1 Mol Essigsäureanhydrid auf 180—190° (MAZZARA, PLANCHER, G. 21 II, 156). — Tafeln (aus Alkohol). F: 123—125°.



6. Monoamine  $C_nH_{2n-10}ON_2$ .1. Amine  $C_9H_9ON_2$ .

1. 4-Amino-3-phenyl-isoxazol  $C_9H_9ON_2 = \begin{array}{c} H_2N-C-C_6H_5 \\ | \quad | \\ HC-O-N \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-isoxazol-(4)-imid, S. 199.

2. 2-Amino-4-phenyl-oxazol  $C_9H_9ON_2 = \begin{array}{c} C_6H_5-C-N \\ | \quad | \\ HC-O-C-NH_2 \end{array}$

2-Amino-4-phenyl-thiazol  $C_9H_9N_2S = \begin{array}{c} C_6H_5-C-N \\ | \quad | \\ HC-S-C-NH_2 \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Phenyl-thiazolon-(2)-imid, S. 204.

2-Dibensylamino-4-phenyl-thiazol  $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{array}{c} C_6H_5-C-N \\ | \quad | \\ HC-S-C-N(CH_2-C_6H_5)_2 \end{array}$  B.

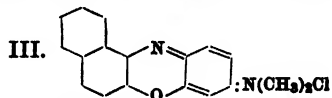
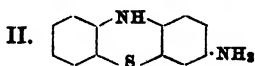
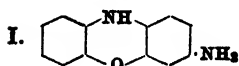
Beim Kochen von N,N-Dibenzyl-thioharnstoff mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (MARCHESI, G. 23 II, 439). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. Mäßig löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt bei Einw. von wäsr. Kalilauge eine nicht näher beschriebene, bei 85–86° schmelzende Verbindung.

2. 2-Methyl-4-[4-amino-phenyl]-oxazol  $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{array}{c} H_2N-C_6H_4-C-N \\ | \quad | \\ HC-O-C-CH_3 \end{array}$

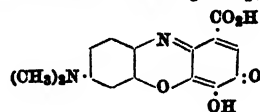
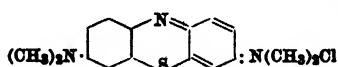
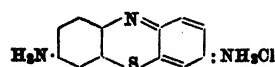
B. Aus 2-Methyl-4-[4-nitro-phenyl]-oxazol (S. 58) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (LEWY, B. 21, 926). — Nadeln (aus Wasser). F: 114–115°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Die durch Diazotieren erhaltene Diazoverbindung gibt mit Dimethyl-anilin einen violetten, mit Resorcin einen gelben und mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Farbstoff.

7. Monoamine  $C_nH_{2n-14}ON_2$ .Amine  $C_{12}H_{10}ON_2$ .

In diese Reihe gehören 2-Amino-phenoxazin (I) und 2-Amino-phenthiazin (II), die als Leukobasen der einfachsten Oxazin- und Thiazinfarbstoffe zu betrachten sind. Zu den ältesten Vertretern dieser Farbstoffklassen zählen das 1879 von MELDOLA (B. 12,



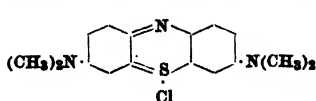
2066) aufgefundenen Meldolablau (III), das LAUTHsche Violett oder Thionin (IV) (LAUTH, C. r. 82 [1876], 1441), das von CARO entdeckte Methylenblau (V) (BASF, D. R. P. 1886 [1877]; Frdl. 1, 247) sowie schließlich das Gallocyanin (VI) (KORCHELIN, D. R. P. 19580 [1881];



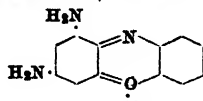
Frld. 1, 269). Während über die Struktur dieser Verbindungen durch die Arbeiten von NIETZKI, BERNTSEN u. a. schon frühzeitig Klarheit gewonnen wurde, ist die Diskussion über die Bindungsverteilung in den Basen bzw. Anhydrobasen und den Salzen der Farbstoffe und ihren Zusammenhang mit dem Farbstoffcharakter auch heute noch nicht zum Abschluß gelangt. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Azinfarbstoffen (vgl. Bd. XXV, S. 331). Beide Gebiete haben sich durchaus parallel entwickelt, und die Bearbeitung der Azinfarbstoffe hat wichtige Gesichtspunkte für die Konstitutionsauffassung der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe geliefert.

Die Farbsalze der Oxazin- und Thiazinreihe wurden zunächst nach dem Vorgang von NIETZKI, OTTO (B. 21, 1738; vgl. a. O. FISCHER, HEPP, B. 30, 399) p-quinoid formuliert (vgl. Formel III–VI), bis KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW (B. 30, 1571) und KEHRMANN (B. 32, 2601) mit Rücksicht auf die Analogie zu den Azinfarbstoffen o-quinoiden Formeln

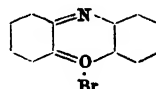
mit basischem Sauerstoff bzw. Schwefel befürworteten (vgl. Formel VII—VIII). Nachdem KEHRMANN bald darauf die Darstellung der einfachsten Phenazoxonium- und Phenazthionium-Salze (Formel IX und X) geglückt war (B. 34, 1623, 4171; A. 322, 1; vgl. K., B. 47



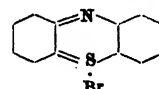
VII.



VIII.

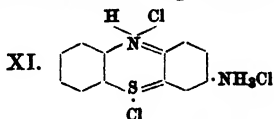


IX.

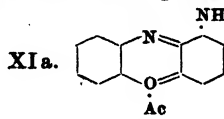


X.

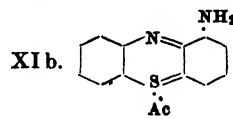
[1914], 2156; K., DISEBENS, B. 48 [1915], 318), dehnte er diese Formulierung auf die Mehrzahl der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe aus, wenn auch mit gewissen Einschränkungen und dem Hinweis auf die Möglichkeit von Desmotropie (K., B. 39, 926; 40, 2072; A. 372, 287). Trotzdem vermochte sich diese Auffassung nicht allgemein durchzusetzen. Sie wurde namentlich von HANTZSCH (B. 38, 2143; 39, 153, 1365; vgl. KEHRMANN, DE GOTTEAU, B. 38, 2577; K., B. 39, 914) auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen bekämpft. Ein erneutes Studium der Farbsalze mit den Mitteln der qualitativen Absorptionsspektroskopie (KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, B. 46 [1913], 2131; 47 [1914], 1881; K., SPEITEL, GRANDMOUGIN, B. 47, 2976; K., SANDOZ, B. 50 [1917], 1673; 51 [1918], 923; K., BORGEAUD, *Helv.* 9 [1926], 881) führte KEHRMANN zu der wichtigen Beobachtung, daß die Zahl der salzbildenden Gruppen mit der Zahl der auftretenden Farben übereinstimmt und daß die Basizität aller Gruppen mit Ausnahme der ersten gering ist (K., H., G., B. 46 [1913], 2802). Die vergleichende Betrachtung der Absorptionsspektren veranlaßte nunmehr auch KEHRMANN, für die einsäurigen Salze zur p-chinoiden Formulierung zurückzukehren; nur für die höchstsauren Salze wurde die o-chinoide Formulierung (vgl. z. B. Formel XI) beibehalten. Den einsäurigen Salzen des 4-Amino-phenazoxoniums und 4-Amino-phenazthioniums (XI a und XI b) wird



XI.

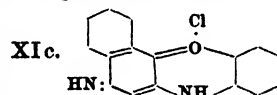


XIa.

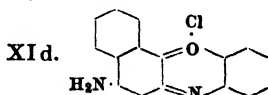


XIb.

o-chinoide Konstitution zugeschrieben (K., SANDOZ, B. 50 [1917], 1672, 1673). Eine gewisse Sonderstellung nimmt unter den einsäurigen Salzen die Verbindung der Formel XIc oder XId mit der Aminogruppe in m-Stellung zum Ringstickstoff ein (K., B. 40, 2073, 2088). Eine optische Untersuchung dieses interessanten Salzes ist anscheinend leider nicht ausgeführt worden<sup>1)</sup>.

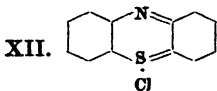


XIc.

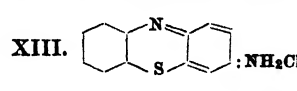


XId.

Ein Teil der Farbsalze enthält entweder Amino- oder Iminogruppen, je nachdem man sie o- oder p-chinoid (Formel XII bzw. XIII) formuliert. Versuche, mit Hilfe der Diazotierung zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, führten nicht immer zu den gleichen Resultaten wie die spektroskopischen Befunde, so daß die Vorstellung der Desmotropie zwischen o- und p-chinoiden Zuständen zu Hilfe genommen werden mußte (KEHRMANN, B. 30, 1571; 40, 2071; A. 322, 64; K., HAVAS, GRANDMOUGIN, B. 47 [1914], 1890; K., SANDOZ, B. 51 [1918], 923 Anm. 3; K., *Helv.* 10 [1927], 675<sup>2)</sup>). Auch das Verhalten der Farbsalze gegen Ammoniak und Amine, die in p-Stellung zum Ringstickstoff in den Kern einzutreten vermögen<sup>3)</sup>, wurde im Sinne eines chinoiden Bindungscharakters und der Möglichkeit desmotroper Zustände gedeutet (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, B. 33, 3291; K., B. 34, 1625, 4173; A. 322, 7; B. 49 [1916], 53, 2831). Zur Theorie dieser Reaktionen vgl. a. K., B. 31, 977.



XII.



XIII.

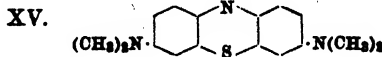
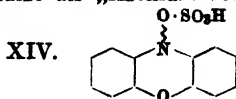
In neuerer Zeit ist die Formulierung der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe durch den Wandel der Anschauungen über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe beeinflusst worden. Die Auffassung, daß Elektrolytnatur und Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe auf die

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Diskussion bei den entsprechenden Isorosindulinen (K., SPEITEL, GRANDMOUGIN, B. 47 [1914], 3366).

<sup>2)</sup> Eine andere Deutung der KEHRMANNschen Befunde ist durch die Arbeiten von SCHOUTISSEN (*Am. Soc.* 55 [1933], 4531; 58 [1936], 259; vgl. a. BÖSEKEN, SCH., *R.* 54 [1935], 956) nahegelegt.

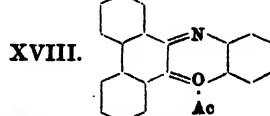
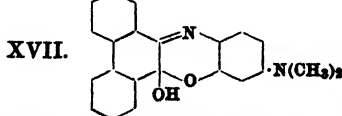
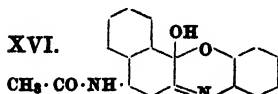
<sup>3)</sup> Vgl. auch die abnorme Reaktionsfähigkeit der p-Stellung von Phenylxanthyliumsalzen mit Phenylmagnesiumbromid (SCHÖPFLE, TRUESDALE, *Am. Soc.* 59 [1937], 372).

Anwesenheit des Carbonium-Ions zurückzuführen sind, ist in zahlreichen Arbeiten gut begründet worden (vgl. z. B. BRAND, *J. pr.* [2] 109 [1925], 17; DILTHEY, *J. pr.* [2] 109, 297; 117, 321; MADELUNG, *J. pr.* [2] 111 [1925], 100; M., VÖLKER, *J. pr.* [2] 114 [1926], 1; 115 [1926], 24; LUND, *Am. Soc.* 49 [1927], 1350; ZIEGLER, BOYE, A. 458 [1927], 229; Z., WOLLSCHITT, A. 479 [1930], 90; CONANT, WERNER, *Am. Soc.* 52 [1930], 4436; RUMPF, A. ch. [11] 3 [1935], 327). Der naheliegende Gedanke, diese Vorstellung auf die Oxazin- und Thiazinfarbstoffe zu übertragen und das „Zentrum der basischen Wirkung“ auf den Ringstickstoff zu verlegen, rührt schon von BAEYER (*B.* 38, 584) her. Er betrachtete die Phenazoxoniumsalze als „Azonium-Verbindungen“ mit einer heteropolaren Bindung am Ring-

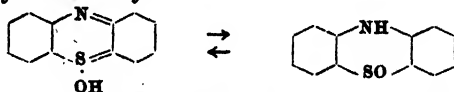


stickstoff (Formel XIV). Eine analoge Formulierung der Oxazin- und Thiazinfarbsalze (vgl. Formel XV für das Kation des Methylenblaus) ist u. a. von DILTHEY (*J. pr.* [2] 109 [1925], 297; vgl. a. D., DINKLAGE, *B.* 62 [1929], 1836), LUND (*Kong. Danske Vidensk.-Selskab, mat.-fysiske Medd.* 11, Nr. 6; C. 1931 II, 2695) und RUMPF (*Bl.* [5] 2 [1935], 892) befürwortet worden, ohne daß allerdings neues experimentelles Material für diese Auffassung beigebracht wäre. Vom heutigen Standpunkt aus betrachtet, vermag keine der obigen Formulierungen für sich allein ein befriedigendes Bild von der Natur dieser Farbstoffe zu geben. Neuere Versuche zur Deutung der Farbstoffnatur mit Hilfe der Begriffe der Valenz-Tautomerie, der Zwischenstufen und der quantenmechanischen „Resonanz“: WEITZ, *Z. El. Ch.* 34 [1928], 544; ARNDT, *B.* 63 [1930], 2963; EISTERT, *Z. ang. Ch.* 49 [1936], 33; B. 69 [1936], 2396; MADELUNG, *Z. El. Ch.* 37 [1931], 197, 377; BURY, *Am. Soc.* 57 [1935], 2115. Die qualitativen spektroskopischen Untersuchungen von KEHRMANN (vgl. a. BURAWOY, *B.* 64 [1931], 467), die von ihm selbst nur als orientierende Messungen gewertet wurden (*B.* 49, 1019), bedürften einer Wiederholung mit den Mitteln der modernen quantitativen Absorptionsspektroskopie. Die Deutung dieser Spektren stößt bei komplizierteren Molekülen heute noch auf große Schwierigkeiten und erfordert die Berücksichtigung vieler Umstände, die bisher nicht genügend beachtet worden sind (vgl. dazu SCHEIBE, *Angew. Chemie* 50 [1937], 212). Besondere Aufmerksamkeit verdient auch die Tatsache, daß die Absorptionsspektren von KEHRMANN teilweise in hochkonzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel aufgenommen sind. Wie stark die durch Schwefelsäure bedingten, meist als „Halochromie“ gedeuteten Veränderungen des Absorptionsspektrums sein können, zeigen die Messungen von SCHEIBE und Mitarbeitern (*B.* 58 [1925], 595; 59 [1926], 2621; 60 [1927], 1409) an Phoron und Benzophenon. Die rein strukturelle Deutung solcher Veränderungen, wie sie in der älteren Literatur üblich war, muß vorläufig recht fragwürdig erscheinen. Beachtenswert ist schließlich auch die mögliche Abhängigkeit der Absorptionsspektren vom Dispersitätsgrad (vgl. z. B. Wo. OSTWALD, *Licht und Farbe in Kolloiden* (Dresden, Leipzig 1924); TAKATA, *Tohoku Journ. of exp. Med.* 26 [1935], 9) und die Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionsspektrums von Methylenblau (HOLMES, *Ind. eng. Chem.* 16, 35; KORTUM, *Ph. Ch. [B]* 34 [1936], 265; HOLST, *Ph. Ch. [A]* 179 [1937], 176, 184; vgl. ferner SCHEIBE und Mitarbeiter, *Naturwiss.* 25 [1937], 75, 474).

Die den Farbsalzen zugrunde liegenden Basen sind bisher fast ausschließlich nur in denjenigen Fällen isoliert worden, wo eine Wasserabspaltung formelmäßig nicht möglich ist. Diese Basen werden von KEHRMANN (*B.* 40, 2073, 2085; K., WINKELMANN, *B.* 40, 622) mit Rücksicht auf ihre nur gelbe Farbe als Pseudobasen (z. B. Formel XVI und XVII) formuliert. Die Base der 1.2.3.4-Dibenzo-phenazoxoniumsalze (XVIII) wurde in einer farblosen

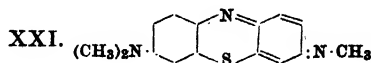
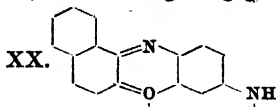
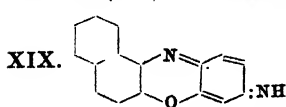


und einer gelben Modifikation gewonnen; eine Reihe weiterer Phenazoxoniumsalze gibt farblose Pseudobasen (K., *B.* 38, 2954; vgl. a. K., W.). Die Base der Phenazthioniumsalze ist desmotrop mit Diphenylaminsulfoxyd:



Dementsprechend ergibt die Hydrolyse der Phenazthioniumsalze Sulfoxyde, aus denen durch starke Säuren die Salze regeneriert werden (PUMMERER, GASSNER, *B.* 46 [1913], 2313; KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47 [1914], 2977; K., DISERENS, *B.* 48 [1915], 321; vgl.

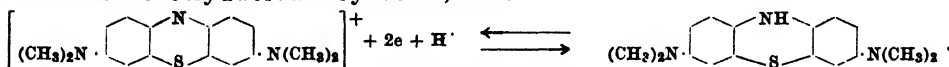
BARNETT, SMILES, *Soc.* **95**, 1254; **97** [1910], 186). In allen anderen Fällen erhält man äther-lösliche Anhydrobasen, die von NIETZKI, OTTO (*B.* **21**, 1745) p-chinoid aufgefaßt wurden (vgl. z. B. Formel XIX). KEHRMANN, der sich dieser Formulierung zunächst angeschlossen hatte (K., SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **30**, 1571), ging später dazu über, auch die Anhydrobasen o-chinoid (XX) zu formulieren (*A.* **322**, 1; vgl. dagegen DECKER, KROPP, *B.* **42**, 578; PUM-



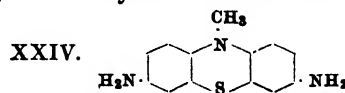
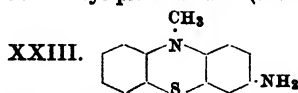
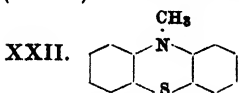
MERER, ECKERT, GASSNER, *B.* **47** [1914], 1496), um schließlich auf Grund absorptionsspektroskopischer Versuche wieder zur p-chinoiden Formulierung zurückzukehren (K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2137; **47**, 1889; K., *A.* **414** [1917], 157, 142; K., CHRISTOPOULOS, *B.* **54** [1921], 652).

Die Isolierung echter Farbbasen ist bisher in keinem Fall geglückt. Ihre Stärke ist gelegentlich sehr bedeutend. So ist für das LAUTHSCHE Violett die Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 30°:  $1,88 \times 10^{-3}$ ; die Methylenblaubase ist an Stärke den Alkalien vergleichbar (CLARK, COHEN, GIBBS, *Public Health Reports* **1925**, 1162; vgl. MIOLATI, *B.* **28**, 1697; HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 292, 316; H., *B.* **38**, 2148; PELET-JOLIVET, WILD, *C. r.* **147**, 683). In wäBr. Lösung ist die Methylenblaubase sehr veränderlich; teilweise geht sie unter Abspaltung von Methylalkohol in Trimethylthionin (XXI) über (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **39**, 1405; BERNTSEN, *B.* **39**, 1808; K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46** [1913], 2137; MACHEMER, *B.* **63** [1930], 1346).

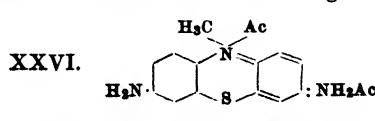
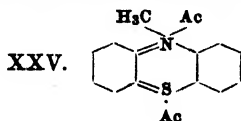
Die Oxazin- und Thiazinfarbstoffe bilden mit ihren Leukoverbindungen reversible Reduktions-Oxydations-Systeme, z. B.:



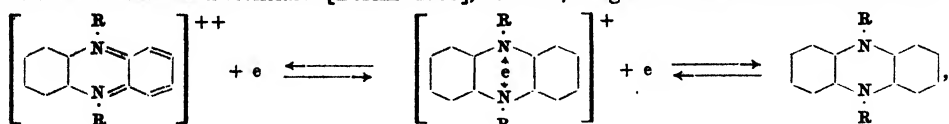
Das charakteristische Potential für Halbreduktion bei 30° und  $\text{pH} = 0$  beträgt für LAUTHSCHE Violett +0,563 V, für Methylenblau +0,532 V (CL., C., G.; vgl. HOLST, *Ph. Ch. [A]* **175** [1936], 120; RAPKINE, STRUYK, WURMSER, *C. r. Soc. biol.* **100** [1929], 1020). Da beide Oxydationsstufen dissoziierbare Gruppen enthalten, ist es vom  $\text{pH}$  abhängig. Die potentiometrischen Messungen am LAUTHSCHE Violett und am Methylenblau geben keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer intermediären, „semichinoiden“ (vgl. MICHAELIS, *Chem. Reviews* **16** [1935], 243; HILL, SHAFFER, *J. biol. Ch.* **114** [1936], 11; PREISLER, HEMPELMANN, *Am. Soc.* **58** [1936], 2305; **59** [1937], 141; MI., *Am. Soc.* **58** [1936], 1816) Oxydationsstufe. Dagegen beobachteten PUMMERER, ECKERT, GASSNER (*B.* **47** [1914], 1494) und KEHRMANN (*B.* **47**, 2156; K., DISERENS, *B.* **48** [1915], 318; K., BOUBIS, *B.* **50** [1917], 1662; K., SANDOZ, *B.* **50**, 1671, 1673) bei einigen einfachen Phenaziniumsalzen und Phenazoniumsalzen sowie ihren Monoaminoderivaten intermediäre, als merichinoid betrachtete Verbindungen. Besonderes Interesse verdient die Tatsache, daß auch aus 10-Methyl-phenthiazin (XXII), 2-Amino-10-methyl-phenthiazin (XXIII) und 2,7-Diamino-10-methyl-phenthiazin (XXIV) durch Oxydation Farbsalze er-



halten werden konnten. Den zweisäurigen Salzen werden von KEHRMANN, SANDOZ (*B.* **50** [1917], 1673) und K., ZYBS (*B.* **52** [1919], 130) die Formeln XXV und XXVI zugeschrieben. Außerdem sollen nach KEHRMANN einsäurige und merichinoide Salze existieren. Eine Formulierung dieser Salze steht bisher noch aus. Mit Rücksicht auf die analogen Verhältnisse

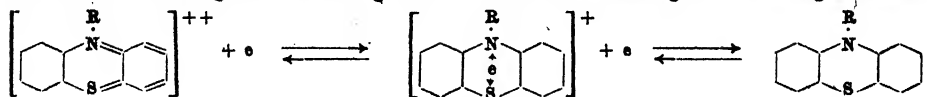


bei den Phenazinen, wo man die Übergänge mit MICHAELIS (*Am. Soc.* **55** [1933], 1481; Oxydations-Reduktions-Potentiale [Berlin 1933], S. 107) folgendermaßen formulieren kann:



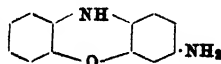


erscheint eine analoge Formulierung für die Thiazin-Verbindungen nicht ausgeschlossen:

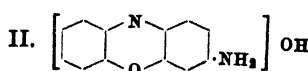
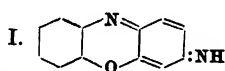


Da nach den obigen Ausführungen eine befriedigende Formulierung der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe noch aussteht und vermutlich auch mit dem üblichen Valenzstrich-Schema nicht möglich ist, wurden diese Verbindungen im Beilstein-Handbuch als Oxydationsprodukte bei ihren Leukoverbindungen eingeordnet (vgl. System der organischen Verbindungen, bearb. von B. PRAGER, D. STERN, K. ILBERG [Berlin 1929], S. 47; „Leitätze“, Bd. I, S. 45). Die Formeln der Basen wurden in der hypothesenfreien, von FIEBZ, KÖCHLIN (*Helv.* 1, 210) vorgeschlagenen Form, die auf eine genaue Wiedergabe der inneren Bindungsverhältnisse verzichtet, wiedergegeben. Die auf -oxoniumhydroxyd bzw. -thioniumhydroxyd ausgehenden Namen der Basen sollen nur den heteropolaren Charakter zum Ausdruck bringen, dagegen nicht besagen, daß Sauerstoff bzw. Schwefel Träger der positiven Ladung seien.

1. **2-Amino-phenoxazin**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , s. nebenstehende Formel.

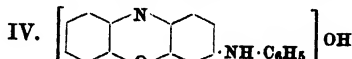
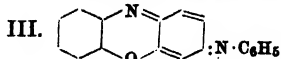


**Phenoxazim**<sup>1)</sup>  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2$ , Formel I<sup>2)</sup> und Salze des „2-Amino-phenazoxoniumhydroxyds“



$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , Formel II<sup>2)</sup>. B. Man diazotiert 2,7-Diamino-phenazoxoniumchlorid mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und kocht die Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol auf (KEHRMANN, GRESLY, *B.* 42, 348). Eine gelbe ätherische Lösung von Phenoxazim erhält man beim Versetzen des Nitrats mit Soda-Lösung und Extrahieren mit Äther (K., BOUBIS, *B.* 50 [1917], 1667; vgl. K., GR.). — Chlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichroter Farbe; die wäßr. Lösung zersetzt sich bei kurzem Kochen (K., GR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bei durchfallendem Licht in dünner Schicht olivgrün, in dicker Schicht purpurrot; beim Versetzen mit Eis wird die Lösung rot (K., GR.). Färbt tannierte Baumwolle rotbraun (K., GR.). — Nitrat. Dunkelrote Krystalle (K., GR.). Löslich in Wasser mit roter Farbe. —  $2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2 \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Dunkelrote Krystalle (K., GR.).

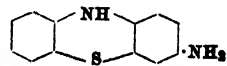
**N-Phenyl-phenoxazim**  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_2$ , Formel III<sup>2)</sup> und Salze des „2-Anilino-phenazoxoniumhydroxyds“  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , Formel IV<sup>2)</sup>. B. Beim Behandeln von Phenoxazim



mit überschüssigem Anilinhydrochlorid und Eisenchlorid in alkoh. Lösung und Zersetzen des entstandenen Chlorids bzw. Eisenchlorid-Doppelsalzes mit Ammoniumcarbonat (KEHRMANN, *A.* 322, 13). — Rote, blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 196–198° (K., *A.* 322, 14). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther mit gelblichroter Farbe (K., *A.* 322, 14). — Gibt bei der Einw. von Anilinhydrochlorid und Anilin N-Phenyl-7-anilino-phenoxazim-(2) (S. 390) (K., *A.* 322, 14). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Fuchsinrot umschlägt (K., *A.* 322, 14). — Chlorid. Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure mit fuchsinroter Farbe (K., *A.* 322, 14). Die wäßr. Lösung wird beim Kochen teilweise hydrolysiert (K., *B.* 38, 2961). — Nitrat. Dunkelrote Nadeln (K., *A.* 322, 14). Schwer löslich in Wasser.

**2-Amino-phenthiazin**, „Amino-thiodiphenylamin“

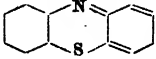
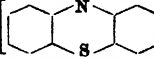
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Aminodiphenylamin mit Schwefel auf ca. 200° (BERNTSEN, *A.* 230, 106). Man behandelt Phenthiazin mit Salpetersäure und reduziert das neben anderen Produkten erhaltene 2-Nitro-phenthiazin-9-oxyd mit Zinnchlorür und Zinn in heißer Salzsäure (B., *B.* 17, 2858; *A.* 230, 101; D. R. P. 25150; *Frdl.* 1, 252). Beim Erhitzen von Phenthiazim (S. 373) mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung (B., *A.* 230, 103). — Blättchen (aus Wasser).



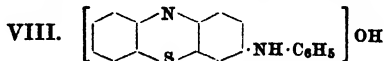
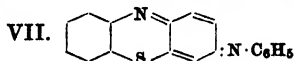
<sup>1)</sup> Zur Bezifferung der Phenoxazim-Namen vgl. Phenoxazin, S. 62.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

Siedet teilweise unzersetzt (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Wasser (B.). — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung Phenthiazim (B., B. 17, 2859; A. 230, 103; SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 32, 236; C. 1900 II, 340; KEHRMANN, A. 322, 64). —  $C_{13}H_{10}N_2S + HCl$ , Blättchen (B.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

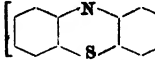
**Phenthiazim**<sup>1)</sup>, „Thiazim“  
 $C_{13}H_9N_2S$ , Formel V<sup>2)</sup> und Salze V.  VI.  OH  
 des „2-Amino-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{13}H_{10}ON_2S$ , Formel VI<sup>2)</sup>. B. Bei der Oxydation von 2-Amino-phenthiazin mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (BERNTSEN, B. 17, 2859; A. 230, 103; D. R. P. 25150; *Frdl.* 1, 252; SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 32, 236; C. 1900 II, 340; KEHRMANN, A. 322, 65). Aus Thionin durch Diazotieren und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Alkohol (SCH.). — Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol), hellrote Blättchen (aus Äther). Schwärzt sich oberhalb 130° (B., A. 230, 105). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther mit gelbroter bis braunroter Farbe, schwer in Wasser (B., B. 17, 2859; A. 230, 105). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung 2-Amino-phenthiazin (B., A. 230, 103). Das Chlorid gibt beim Kochen mit verd. Soda-Lösung Phenthiazon (S. 115) und andere Produkte (K., A. 322, 53). Beim Diazotieren des Chlorids in verdünnter schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Behandeln mit Resorcin bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man [Phenthiazin-9-oxyl]-<2 azo 4>-resorcin (Syst. No. 4393) (K., A. 322, 65). Durch Einw. von Dimethylamin auf 2-Amino-phenazthioniumchlorid in alkoh. Lösung entsteht N,N-Dimethyl-thionin (S. 392) (SCH.; K., SCH., B. 33, 3294). Beim Behandeln des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit überschüssigem Anilin an der Luft bildet sich N-Phenyl-thionin (K., SCH., D. R. P. 96859; C. 1898 II, 565; *Frdl.* 5, 348; B. 33, 3293; SCH.). — Die Salze färben Seide violettrot (B., A. 230, 105). —  $[C_{13}H_9N_2S]Cl + \frac{1}{2} H_2O$  (bei 50°). B. Aus Phenthiazim und Chlorwasserstoff in Äther und Alkohol (B., A. 230, 105). Braunviolette Nadeln (K., A. 322, 65). Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe (K., B. 39, 921); sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B.). Wird durch Natriumacetat hydrolysiert (K., B. 39, 921). —  $2[C_{13}H_9N_2S]Cl + ZnCl_2$ . Schwarzbraun-violette Nadeln (B., A. 230, 104). Ziemlich leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Dichromat  $[C_{13}H_9N_2S]_2Cr_2O_7$  (SCH.). —  $2[C_{13}H_9N_2S]Cl + PtCl_4$  (SCH.).

**N-Phenyl-phenthiazim**  $C_{18}H_{15}N_2S$ , Formel VII<sup>2)</sup> und Salze des „2-Anilino-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{18}H_{14}ON_2S$ , Formel VIII<sup>2)</sup>. B. Beim Behandeln von



Phenthiazin mit überschüssigem Anilinhydrochlorid und Eisenchlorid in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, A. 322, 39; AGFA, D. R. P. 126410; C. 1902 I, 87; *Frdl.* 6, 503). — Dunkelrote Blätter (aus Benzol + Alkohol). F: 150° (K., A. 322, 41). Unlöslich in Wasser (K., A. 322, 40), löslich in Alkohol mit fuchsinroter Farbe (AGFA). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violett und wird auf Wasserzusatz dunkelgrün (AGFA). —  $[C_{18}H_{15}N_2S]Cl$ . Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Wasser (HANTZSCH, B. 38, 2147; 39, 1366 Anm.). 0,5 g lösen sich bei 15° in 45 cm<sup>3</sup>, bei 50° in 10 cm<sup>3</sup>, bei 100° in 5 cm<sup>3</sup> Wasser, das  $\frac{1}{100}$  vom Gewicht des Farbstoffs freie Salzsäure enthält, mit dunkelgrüner Farbe (K., B. 39, 920). Wird beim Kochen mit reinem Wasser teilweise (K., B. 38, 2961; 39, 921), beim Behandeln mit Natriumacetat-Lösung vollständig hydrolysiert (K., B. 39, 921).

**2-Acetamino-phenthiazin**  $C_{14}H_{11}ON_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-phenthiazinhydrochlorid, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (KEHRMANN, B. 39, 919). — Hellgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 208°. Unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren. — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Eisessig „2-Acetamino-phenazthioniumchlorid“ (s. u.).

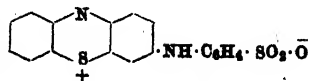
**„2 - Acetamino - phenazthioniumhydroxyd“**  
 $C_{14}H_{11}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>2)</sup>. B. Das Chlorid  OH bildet sich bei der Oxydation von 2-Acetamino-phenthiazin mit Eisenchlorid in Eisessig (KEHRMANN, B. 39, 919). Das Bromid erhält man aus 2-Acetamino-phenthiazin und Brom in Alkohol (K.). —  $[C_{14}H_{11}ON_2S]Cl$ . Dunkelbraune Nadeln. Löslich in viel kaltem Wasser unter teilweiser Hydrolyse mit trüb weinroter Farbe; bei Gegenwart von etwas Salzsäure ist die Lösung violettrot. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Natriumacetat oder Alkalicarbonat entsteht die hellgelbe, krystallinische Pseudobase. Die

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung der Phenthiazim-Namen vgl. Phenthiazin, S. 63.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

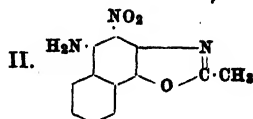
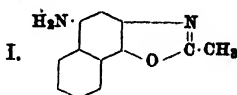
schwach salzsaure Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe. —  $[C_{14}H_{11}ON_2S]Br$ . Dunkelbraunviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydro-[2-(4-sulfo-anilino)-phenasthioniumhydroxyd]  $C_{16}H_{11}O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel, bezw. p-chinoide Form. B. Beim Behandeln von Phenthiazin mit sulfanilsaurem Natrium und Eisenchlorid in verd. Alkohol (KEHRMANN, A. 322, 42). — Grünschwärze Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser mit grüner Farbe. Löst sich in verd. Alkalilauge fuchsinrot. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rot und wird auf Zusatz von Wasser grün.



2. 4'-Amino-2-methyl-naphtho-2',1':4,5-oxazol<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{10}ON_2$ , Formel I.

3'-Nitro-4'-amino-2-methyl-naphtho-2',1':4,5-oxazol<sup>1)</sup>  $C_{15}H_9O_2N_3$ , Formel II. B. Beim Er-



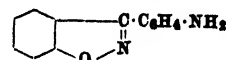
wärmen von O.N.N'-Triacetyl-[3-nitro-2,4-diamino-naphthol-(1)] mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (MEERSON, B. 21, 1197). — Rot. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — Beim Kochen mit sehr verd. Kalilauge entstehen 3'-Nitro-4'-oxy-2-methyl-naphtho-2',1':4,5-oxazol (S. 116) und Ammoniak. —  $C_{15}H_9O_2N_3 + HCl$ . Gelbe Nadeln. Spaltet beim Behandeln mit Wasser Chlorwasserstoff ab. —  $2C_{15}H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelgelbe Nadeln.

## 8. Monoamine $C_nH_{2n-16}ON_2$ .

### 1. Amine $C_{15}H_{10}ON_2$ .

1. 3-[4-Amino-phenyl]- $\alpha,\beta$ -benzisoxazol, 3-[4-Amino-phenyl]-indoxazen  $C_{15}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

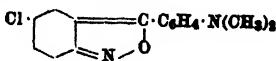
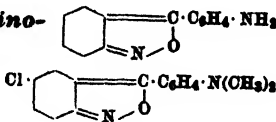
3-[4-Dimethylamino-phenyl]- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol-1-dioxyd(P)



$C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup \end{array} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  (?). B. Man löst Pseudosaccharinchlorid (S. 29) in ca. 10 Tln. Dimethylanilin unter Erwärmen auf, trägt in die gekühlte Lösung  $1\frac{1}{2}$  Tle. Aluminiumchlorid ein und läßt das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen (FRITSCH, B. 29, 2297). — Blättchen (aus Toluol), Säulen (aus Aceton). F: 221°.

2. 3-[4-Amino-phenyl]- $\beta,\gamma$ -benzisoxazol, 3-[4-Amino-phenyl]-anthranil  $C_{15}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

5-Chlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-anthranil  $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Dimethylanilin und bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 110–115° (ZINCKE, PRENTZELL, B. 38, 4118). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Aceton), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162–163° (Z., P.). Unter teilweiser Zersetzung flüchtig (Z., P.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aceton, Äther und heißem Alkohol; die alkoholischen sowie die ätherischen Lösungen fluorescieren stark (Z., P.). — Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht eine Diazo-Lösung, die mit  $\alpha$ -Naphthol einen Azofarbstoff gibt (BAMBERGER, B. 42, 1715). Wird von Zinkstaub in saurer Lösung zu 5-Chlor-2-amino-4'-dimethylamino-benzophenon reduziert (Z., P.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 190–200° entsteht 2,4'-Diamino-diphenylmethan (Z., P.). Ist gegen Natronlauge sehr beständig (Z., P.). — Die Salze werden durch Wasser und durch Alkohol zerlegt (Z., P.). —  $2C_{15}H_{13}ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbliche Schuppen. Zersetzt sich oberhalb 200° (Z., P.).



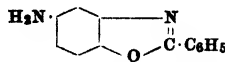
Hydroxymethylat  $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl = ClC_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$

$C_{15}H_{16}OCIN_2$ . I. B. Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid und

<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

Methanol im Rohr auf 100° (ZINCKE, PRENNTZELL, *B.* 33, 4120). Gelbliche Nadeln, Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert.

3. **5-Amino-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{13}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Reduktion von Benzoessäure-[2,4-dinitro-phenylester] mit Zinnchlorür und Salzsäure (KYM, *B.* 32, 1427). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151–152°. — Hydrochlorid. Sehr schwer löslich.

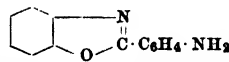


5-Acetamino-2-phenyl-benzoxazol  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \langle \underset{N}{\underset{O}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid auf 5-Amino-2-phenyl-benzoxazol (KYM, *B.* 32, 1428). — Nadeln (aus Aceton). F: 181–182°.

5-Amino-2-phenyl-benzthiazol  $C_{13}H_{10}N_2S = H_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \underset{S}{\underset{N}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von Monothiobenzoessäure-S-[2,4-dinitro-phenylester] mit Zinnchlorür, granuliertem Zinn und konz. Salzsäure; daneben entstehen grünliche Nadeln vom Schmelzpunkt 216–217°, welche durch Kochen mit Zinn + konz. Schwefelsäure in 5-Amino-2-phenyl-benzthiazol übergehen (KYM, *B.* 32, 3534). — Gelblichgrüne Blättchen (aus wäBr. Aceton oder verd. Alkohol). F: 201–202°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Chloroform, schwerer in Äther. Die Lösungen fluorescieren gelblichgrün.

5-Acetamino-2-phenyl-benzthiazol  $C_{15}H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \langle \underset{S}{\underset{N}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Übergießen von 5-Amino-2-phenyl-benzthiazol mit Acetanhydrid (KYM, *B.* 32, 3535). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192–193°. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen fluorescieren schwach violett.

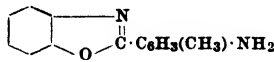
4. **2-[4-Amino-phenyl]-benzoxazol**  $C_{13}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoessäure-[2-nitro-phenylester] mit Zinnchlorür, granuliertem Zinn und konz. Salzsäure (KYM, *B.* 33, 2848). — Rotstichige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173–174°. Die Lösungen fluorescieren violett. — Verwendung als Azokomponente: KYM.



2-[4-Amino-phenyl]-benzthiazol  $C_{13}H_{10}N_2S = C_6H_4 \cdot \langle \underset{S}{\underset{N}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus [4-Amino-benzyl]-anilin und Schwefel durch Erhitzen auf 170–190° (Höchstes Farbw., D. R. P. 75674; *Frdl.* 4, 825; vgl. dazu BOGERT, SMIDT, *Am. Soc.* 50 [1923], 429). — Citronengelbes Pulver (aus Aceton durch Alkohol, Äther, Benzol oder Ligroin gefällt). Sintert bei 70°, schmilzt bei 80° (H. F., D. R. P. 75674). Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Aceton; leicht löslich in verd. Salzsäure (H. F., D. R. P. 75674). — Liefert beim Erhitzen auf 240–250° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine schwache, diazotierbare Base (kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Aceton; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe) (H. F., D. R. P. 75674). Sulfurierung: H. F., D. R. P. 77355; *Frdl.* 4, 827; vgl. a. H. F., D. R. P. 79171; *Frdl.* 4, 827. Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. a. AGFA, D. R. P. 79214; *Frdl.* 4, 829. — Sulfat. Orangegelber, kristallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

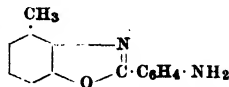
## 2. Amino $C_{14}H_{11}ON_2$ .

1. **2-[4-Amino-3-methyl-phenyl]-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.



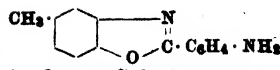
2-[4-Amino-3-methyl-phenyl]-benzthiazol  $C_{14}H_{11}N_2S = C_6H_4 \cdot \langle \underset{S}{\underset{N}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus asymm. m-Xylidin, Anilin und Schwefel durch längeres Erhitzen bis auf 205° (AGFA, D. R. P. 83089; *Frdl.* 4, 829). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 190°. Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün, bei starker Verdünnung blau. — Acetylderivat. Nadelchen. F: 206°.

2. **4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzoxazol**  $C_{14}H_{11}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

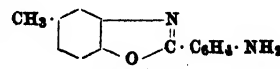


4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzthiazol, „Dehydro-thio-o-toluidin“  $C_{14}H_{11}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \langle \underset{S}{\underset{N}{\text{C}}} \rangle \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Schwefel (GATTERMANN, *B.* 22, 425). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 120°. — Liefert bei Einw. von Brom eine Verbindung  $C_{14}H_{11}N_2Br_2S$  [gelbliche Nadeln (aus Essigsäure); F: 190°; wird beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt].

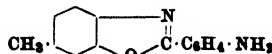
3. **5-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-benzoxazol**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht beim Eintragen von 3-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-4-methyl-phenylester] in die heiße Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure; man übergießt das Salz mit Äther und leitet unter Erwärmen Ammoniak ein (LELLMANN, EBEL, B. 26, 1129). — Nadelchen (aus Äther). F: 160,5—161,5°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungen fluorescieren. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln der Diazoniumverbindung mit  $\beta$ -Naphthol oder R-Salz rote, substantive Baumwollfarbstoffe.



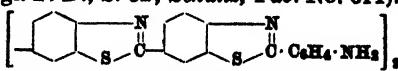
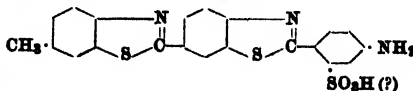
4. **5-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzoxazol**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht beim Eintragen von 4-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-4-methyl-phenylester] in die heiße konzentrierte Lösung von 1 Mol Zinnchlorür in konz. Salzsäure; man feuchtet das Salz mit Alkohol an, übergießt mit Äther und leitet unter Erwärmen Ammoniak ein (LELLMANN, EBEL, B. 26, 1128). — Kristalle (aus Äther). F: 187—188°. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, kaltem Chloroform, Benzol und Toluol, ziemlich leicht in den letzten drei Lösungsmitteln in der Hitze. Die Lösungen fluorescieren blau. — Die Diazonium-Verbindung liefert beim Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol oder R-Salz karmoisinrote, säurebeständige, substantive Baumwollfarbstoffe.



5. **6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzoxazol**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ , s. nebenstehende Formel.



6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol, „Dehydro-thio-p-toluidin“  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) = \text{S}$ . B. Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf 180—220° (JACOBSON, B. 22, 333; GATTERMANN, B. 22, 424); zur Isolierung extrahiert man die Schmelze mit verd. Salzsäure, fällt mit Natronlauge und destilliert den Niederschlag (GREEN, Soc. 55, 228; B. 22, 969). Wird in guter Ausbeute bei langsamem Erhitzen von 107 Tln. p-Toluidin mit 100 Tln. Naphthalin und 60 Tln. Schwefel auf 210° erhalten (CASSELLA & Co., D. R. P. 53938; Frdl. 2, 293). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefeldioxyd oder sauren, schwefligsauren Salzen auf 180—230° (PICK, LANGE & Co., D. R. P. 52509; Frdl. 2, 292). Die Bildung von Dehydro-thio-p-toluidin beim Erhitzen von [4-Amino-benzyl]-p-toluidin mit Schwefel (Höchstes Farbw., D. R. P. 104230; C. 1899 II, 950; Frdl. 5, 83) soll nach BOGERT, SNELL (Colour Trade J. 14 [1924], 109) und Bo., SMIDT (Am. Soc. 50 [1928], 429) auf Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch p-Toluidin zurückzuführen sein. Man leitet Schwefelwasserstoff in eine Lösung von [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluididichlorid (Bd. XII, S. 927) in Benzol ein, oxydiert das erhaltene Thioderivat mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung und reduziert das (nicht näher beschriebene) 6-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzthiazol mit Zinn und Salzsäure (GA., NEUBERG, B. 25, 1083, 1084). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191° (JAC.), 191° (unkorr.) (GA.; GREEN). Kp<sub>760</sub>: 434° (unkorr.) (GREEN). 1 Tl. löst sich in 20000 Tln. siedendem Wasser; sehr leicht löslich in Essigsäure, ziemlich leicht in siedendem Isoamylalkohol (GREEN) und Alkohol (JAC.), schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol (GREEN). Die alkoh. Lösung fluoresciert blauviolett (GREEN). Die Lösung in warmer konzentrierter Salzsäure ist orange (JAC.). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht p-Toluidin (GREEN). Liefert beim Erwärmen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit 6-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzthiazol (JAC.); beim Einleiten von nitrosen Gasen in die siedende absolut-alkoholische Lösung entsteht 6-Methyl-2-phenyl-benzthiazol (GA.). Versetzt man eine Lösung in konz. Schwefelsäure allmählich mit rauchender Schwefelsäure (70%  $\text{SO}_3$ ), so erhält man Dehydro-thio-p-toluidin-sulfonsäure (S. 449) (GREEN). Gibt bei der Kalischmelze 6-Amino-thio-m-kresol und 4-Amino-benzoesäure (PFITZINGER, GA., B. 22, 1066). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel die „Primulinbase“ (Bis-dehydro-thio-p-toluidin), die durch Sulfurierung Primulin (s. nebenstehende Formel) liefert (GREEN; vgl. DAHL & Co., D. R. P. 47102; Frdl. 2, 290; BAYER & Co., D. R. P. 50525; Frdl. 2, 291; FIEBZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 80, 81; Schultz, Tab. No. 616); weitere Einw. von Schwefel bei 250° liefert „Chrominbasen“ (KALLE & Co., D. R. P. 61204; Frdl. 3, 750; vgl. F.-D., S. 82; Schultz, Tab. No. 614). Beim Erhitzen mit Schwefel und Benzidin auf 210° entsteht ein gelbes Produkt (s. nebenstehende Formel), das beim Erhitzen mit Alkalisulfid oder Ätzalkalien auf 120—125° den Farbstoff Immedialgelb G liefert (CASSELLA & Co., D. R. P.



180162; C. 1907 I, 1371; *Frdl.* 8, 812; vgl. v. WEINBERG, B. 63 A [1930], 119; FIERZ-DAVID, *Naturwiss.* 20 [1932], 946; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1068). Liefert beim Erhitzen mit Methanol und Salzsäure im Rohr auf 150–200° 6-Methyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-benzthiazol und dessen Chlormethylat (GREEN; vgl. CA. & Co., D. R. P. 51738; *Frdl.* 2, 299; v. W.); weitere Alkylierungen: CA. & Co., D. R. P. 51738. Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid, Sulfurierung und anschließende Reduktion des Reaktionsprodukts: BAYER & Co., D. R. P. 163040; C. 1905 II, 1141; *Frdl.* 8, 121. — Erzeugt auf der Haut eine ekzemartige Entzündung (GREEN). — Verwendung der Diazoverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen wie z. B. Erika 2 G N (*Schultz, Tab.* No. 117), Geranin 2 B, G, Brillantgeranin (*Schultz, Tab.* No. 118), Diaminrosa R (*Schultz, Tab.* No. 119); vgl. a. B. & Co., D. R. P. 69265, 74059, 74060, 73251, 73349, 88846, 92708, 96768; *Frdl.* 3, 753–762; 4, 841, 844, 845; DAHL & Co., D. R. P. 35790; *Frdl.* 1, 536.

**6-Methyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-benzthiazol**  $C_{16}H_{18}N_2S$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von Dehydro-thio-p-toluidin mit Methyljodid oder von salzsaurem Dehydro-thio-p-toluidin mit Methanol auf 120–150° (GREEN, *Soc.* 55, 230; B. 22, 971; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 51738; *Frdl.* 2, 299). — Gelbliche Platten. F: 196–197° (unkorr.) (G.). Schwer löslich in Alkohol (G.). Leicht löslich in konz. Salzsäure mit hellgelber Farbe (G.).

**3,6-Dimethyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-benzthiazoliumhydroxyd**  $C_{17}H_{20}ON_2S$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(CH_3)(OH) \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. v. WEINBERG, B. 63 A [1930], 118. — B. Das Jodid bzw. Chlorid entstehen beim Erhitzen von Dehydro-thio-p-toluidin mit Methyljodid und Methanol bzw. mit Methanol und Salzsäure auf 150° bis 200°; man erhält die freie Base durch Fällen der Salze mit Natronlauge und Neutralisieren mit Essigsäure oder Kohlendioxyd (GREEN, *Soc.* 55, 230; B. 22, 971; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 51738; *Frdl.* 2, 299). — Weiße Fällung. Geht beim Trocknen bei 80–90° in das vorangehende Dimethylderivat über (G.). — Chlorid  $C_{17}H_{19}SN_2 \cdot Cl$ . Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser (G.). Färbt Wolle, Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle gelb (G.). —  $2C_{17}H_{19}SN_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. F: 231–234° (Zers.) (G., *Soc.* 55, 231).

**6-Methyl-2-[4-(3-oxy-anilino)-phenyl]-benzthiazol, 3'-Oxy-4-[6-methyl-benzthiasolyl-(2)]-diphenylamin**  $C_{20}H_{18}ON_2S$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von 24 Tln. Dehydro-thio-p-toluidin mit 11–12 Tln. Resorcin und ca.  $\frac{1}{3}$  Tl. konz. Schwefelsäure auf 220–240° (BAYER & Co., D. R. P. 79093; *Frdl.* 4, 830). — Hellgelbe Blättchen (aus Xylol). F: ca. 200°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verd. Alkaliläugen. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

**6-Methyl-2-[4-acetamino-phenyl]-benzthiazol**  $C_{16}H_{14}ON_2S$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Dehydro-thio-p-toluidin mit Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, B. 22, 582) und Essigsäure (GREEN, *Soc.* 55, 230; B. 22, 970). — Prismen (aus Alkohol). F: 225° (A., SCH.), 227° (unkorr.) (G.). Schwer löslich in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol (G.). — Liefert mit Brom in essigsaurer Lösung ein unbeständiges Additionsprodukt (G.).

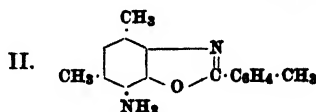
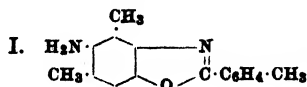
**x-Nitro-6-methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol, „Nitro-dehydro-thio-p-toluidin“**  $C_{14}H_{11}O_2N_2S$  =  $(O_2N)(CH_3)C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Nitrieren von Dehydro-thio-p-toluidin, seiner Benzalverbindung (erhalten aus Dehydro-thio-p-toluidin und Benzaldehyd) oder Acetylverbindung; die Benzal- bzw. Acetylgruppe wird durch Erwärmen mit Säuren wieder abgespalten (BAYER & Co., D. R. P. 81741; *Frdl.* 4, 831). — Gelbrote Krystalle (aus Xylol). F: 216–217°. — Durch aufeinanderfolgendes Diazotieren, Reduzieren zum Aminohydrazin, Oxydieren mit Kupfersulfat und Spalten mit Alkali erhält man Benzoessäure.

**3.2-Amino-4.5-diphenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin**  $C_{16}H_{14}ON_2$  =  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot HC - N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit 4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)-imid, S. 220.

**2-Methylamino-4.5-diphenyl-Δ<sup>2</sup>-thiasolin**  $C_{16}H_{16}N_2S$  =  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot HC - N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit 4.5-Diphenyl-thiazolidon-(2)-methyylimid, S. 220.

4. Amine  $C_{16}H_{18}ON_2$ .

1. **5(oder 7)-Amino-4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzoxazol**  $C_{16}H_{18}ON_2$ , Formel I oder II.

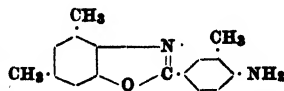


**5(oder 7)-Amino-4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol**  $C_{16}H_{18}N_2S$  =

$(H_2N)(CH_3)_2C_6H_3 < \underset{S}{N} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 5(oder 7)-Nitro-4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol (S. 77) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (SCHULTZ, TICHOMIROV, *J. pr.* [2] 65, 154). — Rötliche Nadelchen (aus Alkohol). F: 95°. Wird an der Luft farblos. Leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther und Ligroin. Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert. — Gibt beim Verschmelzen mit Kali m-Toluylsäure. — Die Acetylverbindung schmilzt bei 244°.

2. **4.6-Dimethyl-2-[4-amino-3-methyl-phenyl]-benzoxazol**  $C_{16}H_{18}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

**4.6-Dimethyl-2-[4-amino-3-methyl-phenyl]-benzthiazol**, „Dehydro-thio-m-xylidin“  $C_{16}H_{18}N_2S$  =

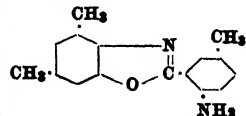


$(CH_3)_2C_6H_3 < \underset{S}{N} > C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, TICHOMIROV, *J. pr.* [2] 65, 150. — B. Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Schwefel auf 185—195° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 582), neben Isodehydro-thio-m-xylidin (SCH., T.). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 107° (A., SCH.).  $Kp_{12-14}$ : 282—284° (A., SCH.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (A., SCH.). — Bei der Einw. von Brom auf die Chloroform-Lösung entsteht die Verbindung  $C_{16}H_{18}N_2Br_2S + CHCl_3$  (A., SCH., *B.* 22, 584). Liefert bei der Alkalischemelze 4-Amino-5-mercapto-1.3-dimethyl-benzol und 4-Amino-m-toluylsäure (A., SCH., *B.* 58 [1925], 64). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, wie z. B. Erika B (Schultz, *Tab.* No. 121), Erika G (Schultz, *Tab.* No. 122), Salmrot (Schultz, *Tab.* No. 120), vgl. ferner BAYER & Co., D. R. P. 69265, 74059, 74060, 73251, 73349, 83523, 88846, 92708, 96768; *Frdl.* 3, 753, 762; 4, 839, 841, 844, 845; AGFA, D. R. P. 63951, 68047; *Frdl.* 3, 762, 763.

**Acetylderivat**  $C_{18}H_{20}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3 < \underset{S}{N} > C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei Einw. von Acetanhydrid auf Dehydro-thio-m-xylidin (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 584). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 227°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und siedendem Benzol.

3. **4.6-Dimethyl-2-[6-amino-3-methyl-phenyl]-benzoxazol**  $C_{16}H_{18}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

**4.6-Dimethyl-2-[6-amino-3-methyl-phenyl]-benzthiazol**, „Isodehydro-thio-m-xylidin“  $C_{16}H_{18}N_2S$  =

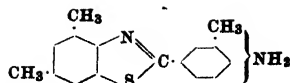


$(CH_3)_2C_6H_3 < \underset{S}{N} > C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Neben Dehydro-thio-m-xylidin aus asymm.-m-Xylidin beim Verschmelzen mit Schwefel (SCHULTZ, TICHOMIROV, *J. pr.* [2] 65, 150). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (SCH., T.). Löslich in den meisten organischen Mitteln, unlöslich in Wasser (SCH., T.). — Gibt beim Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol 4.6-Dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol (SCH., T.). Liefert bei der Kalischemelze 4-Amino-5-mercapto-1.3-dimethyl-benzol und 6-Amino-3-methyl-benzoessäure (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 58 [1925], 64). Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht die Acetylverbindung (Nadeln, F: 198°) (SCH., T.). — Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Eminrot (Schultz, *Tab.* No. 123).

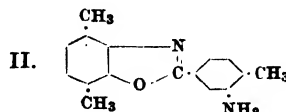
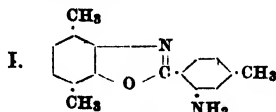
**Nitroderivat**, „Nitro-isodehydro-thio-m-xylidin“  $C_{16}H_{18}O_2N_2S$ . B. Aus Isodehydro-thio-m-xylidin durch Salpeter-Schwefelsäure bei 10—15° (SCHULTZ, TICHOMIROV, *J. pr.* [2] 65, 158). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Sehr schwer löslich in Methanol, Aceton und Essigester, leichter in Benzol. Schwache Base. — Gibt ein Diazoniumchlorid [gelbe Flocken (aus Alkohol durch Äther); leicht löslich in Wasser], das beim Kochen mit Alkohol in x-Nitro-[4.6-dimethyl-2-m-tolyl-benzthiazol] (S. 77) übergeht.

4. *α*-Amino-[4.6-dimethyl-2-*m*-tolyl-benzoxazol]  $C_{16}H_{16}ON_2$ .

*α*-Amino-[4.6-dimethyl-2-*m*-tolyl-benzthiazol]  $C_{16}H_{16}N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus *α*-Nitro-[4.6-dimethyl-2-*m*-tolyl-benzthiazol] beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (SCHULTZ, TICHOMIROV, *J. pr.* [2] 85, 159). — Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. Ziemlich starke Base. — Hydrochlorid. Schwer löslich in konz. Salzsäure.



5. 4.7-Dimethyl-2-[2(oder 3)-amino-4-methyl-phenyl]-benzoxazol  $C_{16}H_{18}ON_2$ , Formel I oder II.

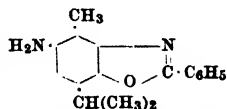


4.7-Dimethyl-2-[2(oder 3)-amino-4-methyl-phenyl]-benzthiazol, „Dehydro-thio-p-xylylidin“  $C_{16}H_{18}N_2S = (CH_3)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von p-Xylylidin mit Schwefel auf 185–195° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 585). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

Acetylderivat  $C_{18}H_{20}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Dehydro-thio-p-xylylidin und Acetanhydrid (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 585). — F: 212°.

5. Amine  $C_{17}H_{18}ON_2$ .

1. 5-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol  $C_{17}H_{18}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von Benzoesäure-[4.6-dinitro-5-methyl-2-isopropyl-phenylester] mit Zinn und rauchender Salzsäure (MAZZARA, *G.* 20, 142; SODERI, *G.* 25 II, 401). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 106–108° (M.), 107–108° (S.). Leicht löslich in Petroläther (S.). Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert (M.). —  $2C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215° (M.).

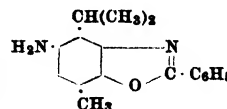


5-Benzylamino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol  $C_{24}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_2[(CH_2)_2CH]C_6H_2 < \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ . B. Aus salzsaurem 2.4-Diaminophenol und Benzaldehyd oder aus 5-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol und Benzylchlorid beim Erhitzen auf 120–130° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* 21 I, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, löslich in warmem Petroläther. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

5-Acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol  $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_2[(CH_2)_2CH]C_6H_2 < \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Behandeln von 5-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol mit Acetanhydrid (SODERI, *G.* 25 II, 403). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 207–208°. Sehr leicht löslich in Benzol.

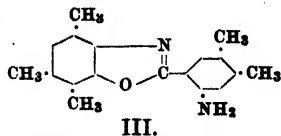
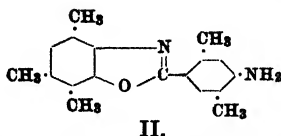
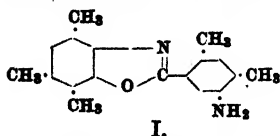
5-Benzamino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol  $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_2[(CH_2)_2CH]C_6H_2 < \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 5-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol mit Benzoylchlorid in Benzol (MAZZARA, *G.* 20, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174–175°. Schwer löslich in Alkohol.

2. 5-Amino-7-methyl-4-isopropyl-2-phenyl-benzoxazol  $C_{17}H_{18}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Benzoesäure-[4.6-dinitro-2-methyl-5-isopropyl-phenylester] mit Zinn und rauchender Salzsäure (MAZZARA, *G.* 20, 188). — Prismen (aus Alkohol). F: 130–132°.





**6. 4.6.7-Trimethyl-2-[amino-dimethyl-phenyl]-benzoxazol**  $C_{15}H_{20}ON_2$ ,  
Formel I oder II oder III.



**4.6.7-Trimethyl-2-[amino-dimethyl-phenyl]-benzthiazol**, „Dehydro-thio-pseudocumidin“  $C_{15}H_{20}N_2S = (CH_3)_3C_6H < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ .

a) Dehydro-thio-pseudocumidin vom Schmelzpunkt 183°. *B.* Neben Dehydro-thio-pseudocumidin vom Schmelzpunkt 125° beim Erhitzen von Pseudocumidin mit Schwefel auf 185–195°; man behandelt die Schmelze mit Alkohol und kristallisiert das Ungelöste aus heißem Benzol um (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 585). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). *F.*: 183°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 73251, 73349; *Frdl.* 3, 759, 761; AGFA, D. R. P. 68048; *Frdl.* 3, 763.

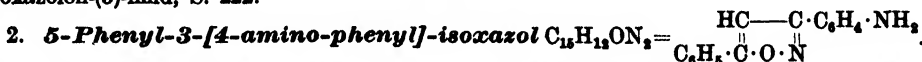
b) Dehydro-thio-pseudocumidin vom Schmelzpunkt 125°. *B.* s. die vorhergehende Verbindung. — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 125° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 586). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 73251, 73349; *Frdl.* 3, 759, 761; AGFA, D. R. P. 68048; *Frdl.* 3, 763.

**9. Monoamine**  $C_nH_{2n-18}ON_2$ .

**Amine**  $C_{15}H_{19}ON_2$ .



**Diacetylderivat**  $C_{15}H_{17}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$  (?) s. bei 3.4-Diphenyl-isoxazol-(5)-imid, S. 222.



*B.* Aus  $\omega$ -[4.α-Dinitro-benzal]-acetophenon oder aus 5-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-isoxazol (*S.* 77), gelöst in heißem Eisessig, durch Reduktion mit Zinnchlorür + alkoh. Salzsäure (WIELAND, *A.* 328, 234, 235). — Blaßgelbe Nadeln (aus heißem Benzol oder Alkohol). *F.*: 155°. Ziemlich leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. *F.*: 259° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Sulfat. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.



**2-Amino-4.5-diphenyl-thiazol**  $C_{15}H_{19}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \\ | \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 4.5-Diphenyl-thiazolon-(2)-imid, S. 223.

**10. Monoamine**  $C_nH_{2n-20}ON_2$ .

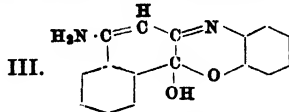
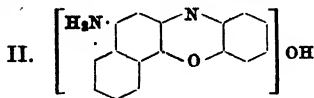
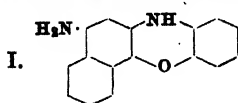
**1. Amine**  $C_{16}H_{21}ON_2$ .

1. **3-Amino-1.2-benzo-phenoxazin**  $C_{16}H_{21}ON_2$ , Formel I (*S.* 381).

„3-Amino-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{16}H_{21}O_2N_2$ , Formel II<sup>1)</sup> (*S.* 381). — Chlorid. *B.* Aus der Pseudobase des 3-Acetamino-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyds (*S.* 381) durch Erwärmen mit Zinnchlorür und wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad, Abdampfen des Methylalkohols und Behandeln der methylalkoholischen Lösung des erhaltenen Niederschlags mit Luft (KEHRMANN, *B.* 40, 2087). Schwarzviolette Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; die wäßr. Lösung ist in der Wärme blutrot, in der Kälte braungelb und scheidet beim Verdunsten bei niedriger Tem-

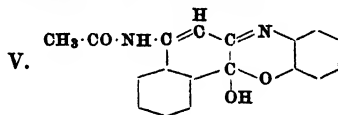
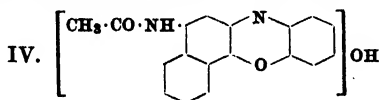
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

peratur neben violetten auch gelbe Krystalle aus, in denen vielleicht das Hydrochlorid der Pseudobase vorliegt. Beim Behandeln mit Soda-Lösung oder Ammoniumcarbonat-Lösung entsteht die Pseudobase (s. u.). —  $2[C_{16}H_{11}ON_2]Cl + PtCl_4$  (bei  $140^\circ$ ). Violette Nadeln.



Pseudobase  $C_{16}H_{11}O_2N_2$ , Formel III. B. Beim Behandeln von 3-Amino-1.2-benzophenazoxoniumchlorid mit Soda-Lösung oder Ammoniumcarbonat-Lösung (KEHRMANN, B. 40, 2087). — Hellgelbe Krystalle. Geht beim Umkrystallisieren aus Methanol in einen Methyläther  $C_{17}H_{14}O_2N_2$  (?) (gelbe Nadeln; F:  $170^\circ$  [Zers.] über. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit trüb fuchsinroter Farbe, die beim Zufügen von Eis über Blutrot in Orangegelb übergeht; der Methyläther zeigt die gleichen Farberscheinungen.

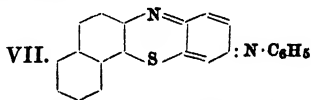
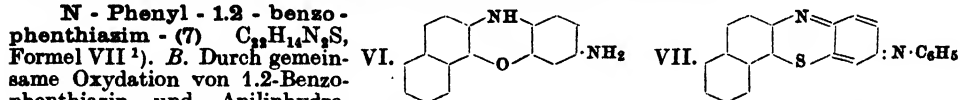
„3-Acetamino-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{18}H_{14}O_3N_2$ , Formel IV<sup>1)</sup>. B. Die Pseudobase (s. u.) entsteht aus 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 303) und 2-Amino-phenol, das Chlorid aus 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2) und 2-Amino-phenolhydrochlorid in siedendem Methanol (KEHRMANN, B. 40, 2085, 2086). — Chlorid  $[C_{18}H_{14}O_3N_2]Cl + H_2O$ . Ziegelfrote Krystalle. Löslich in kaltem Wasser mit orangegelber, etwas grünstichiger Farbe. Gibt beim Kochen mit Wasser die Pseudobase.



Pseudobase  $C_{16}H_{11}O_2N_2$ , Formel V. B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Grünlichgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei  $160-170^\circ$  (KEHRMANN, B. 40, 2085). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure das Chlorid (s. o.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Eis über Braun in Grünlichgelb übergeht.

## 2. 7-Amino-1.2-benzo-phenoxazin $C_{16}H_{11}ON_2$ , Formel VI.

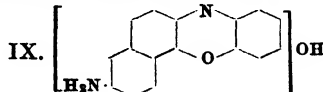
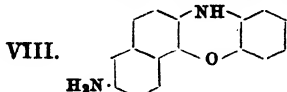
N-Phenyl-1.2-benzo-phenothiazin - (7)  $C_{21}H_{11}N_2S$ , Formel VII<sup>1)</sup>. B. Durch gemeinsame Oxydation von 1.2-Benzophenothiazin und Anilinhydrochlorid mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung und Behandlung des entstandenen dunkelgrünen Farbstoffs mit Ammoniumcarbonat-Lösung (KEHRMANN, A. 322, 47). — Violettblaune Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F:  $175^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit rotvioletter Farbe. Löslich in siedenden verdünnten Mineralsäuren mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutziggelblich und wird auf Zusatz von viel Wasser unter Ausscheidung eines Sulfats grün.



Lösung und Behandlung des entstandenen dunkelgrünen Farbstoffs mit Ammoniumcarbonat-Lösung (KEHRMANN, A. 322, 47). — Violettblaune Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F:  $175^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit rotvioletter Farbe. Löslich in siedenden verdünnten Mineralsäuren mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutziggelblich und wird auf Zusatz von viel Wasser unter Ausscheidung eines Sulfats grün.

## 3. 4'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenoxazin]<sup>2)</sup> $C_{16}H_{11}ON_2$ , Formel VIII.

„4'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazoxoniumhydroxyd]“  $C_{16}H_{11}O_2N_2$ , Formel IX<sup>1)</sup>. — Chlorid. B. Durch Kondensation von 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2) mit salzsau-rem



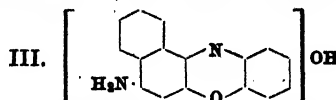
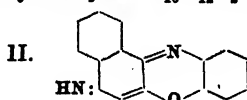
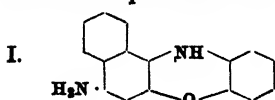
2-Amino-phenol in siedendem Methanol, Umsetzung mit Natriumacetat, Erhitzen der entstandenen acetylierten Pseudobase mit Zinnchlorür und wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure und Oxydation der so erhaltenen acetylfreien Leukobase mit Eisenchlorid (KEHRMANN, B. 40, 1964). Messingglänzende Flocken. Die frisch dargestellte, noch feuchte Substanz löst sich in Wasser mit violettblauer, bei starker Verdünnung mit indigoblauer Farbe; die Lösung entfärbt sich langsam und scheidet einen grauschwarzen Niederschlag aus. Färbt tannierte Baumwolle indigoblau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett und wird bei Zusatz von Eis erst schmutziggelb, dann violettblau. —  $2[C_{16}H_{11}ON_2]Cl + PtCl_4$  (bei  $110^\circ$ ). Bronzeglänzende Flocken.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

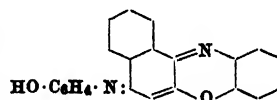
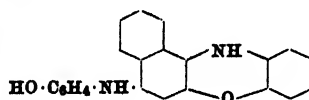
4. 2-Amino-3,4-benzo-phenoxazin C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Formel I.

3,4-Benzo-phenoxazin-(2) C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Formel II<sup>1)</sup>, und Salze des „2-Amino-3,4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“ C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Formel III<sup>1)</sup>. B. Durch Kondensation von 4-Amino-naphthochinon-(1,2) (Bd. VIII, S. 302) mit salzsaurem 2-Amino-phenol in siedendem Alkohol und Behandlung des entstandenen Chlorids (s. u.) mit Alkalicarbonatlösung (KEHRMANN, B. 40, 2080). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 215° (Dunkelfärbung). Leicht löslich in siedendem Benzol mit goldgelber Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 165° 3,4-Benzo-phenoxazin-(2) (S. 121). — Färbt tannierte Baumwolle rostbraun. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter, auf Zusatz von Wasser in Orangegelb übergehender Farbe. — Chlorid. Braunrotes Kristallpulver. — Nitrat [C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (bei 110°). Dunkelbraune, grünlänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Dichromat [C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> (bei 110°). Hellrotes Kristallpulver. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat 2[C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> + PtCl<sub>4</sub> (bei 120°). Braunrotes Kristallpulver. Unlöslich in Wasser.



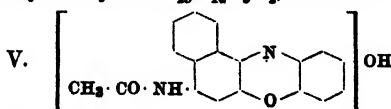
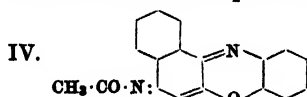
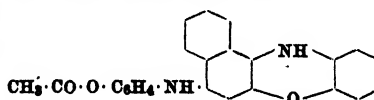
2-[2-Oxy-anilino]-3,4-benzo-phenoxazin C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von N-[2-Oxy-phenyl]-3,4-benzo-phenoxazin-(2) (s. u.) mit Zinnchlorür und wäßrig alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, B. 40, 2079). — Gelbe Kristalle.

N-[2-Oxy-phenyl]-3,4-benzo-phenoxazin-(2) C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Bei der Kondensation von 4-Amino-naphthochinon-(1,2) (Bd. VIII, S. 302) mit 2-Amino-phenol in heißer 80%iger Essigsäure (KEHRMANN, B. 28, 355; vgl. K., B. 40, 2079, 2080). — Rotbraune, metallglänzende Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 242–243° (K., B. 28, 355). Unlöslich oder fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, leicht in Nitrobenzol, Anilin und Phenol (K., B. 28, 355). — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder 80%iger Essigsäure 3,4-Benzo-phenoxazin-(2) und 2-Amino-phenol (K., B. 28, 355; 40, 2080).



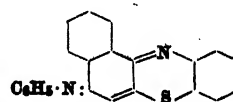
2-[2-Acetoxy-anilino]-3,4-benzo-phenoxazin C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-[2-Oxy-anilino]-3,4-benzo-phenoxazin durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, B. 40, 2079). — Citronengelbe Kristalle (aus Benzol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Alkohol mit goldgelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

N-Acetyl-3,4-benzo-phenoxazin-(2) C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Formel IV<sup>1)</sup>, und Salze des „2-Acetamino-3,4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“ C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Formel V<sup>1)</sup>. B.



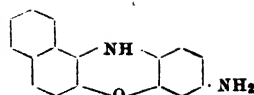
Beim Erwärmen von 2-Amino-3,4-benzo-phenazoxoniumchlorid (s. o.) mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, B. 40, 2082). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193–194° (Dunkelfärbung). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit goldgelber Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, bei Zusatz von Eis in Ponceaurot übergehender Farbe. — Nitrat [C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz.

N-Phenyl-3,4-benzo-phenothiazin-(2) C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S, s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Durch gemeinsame Oxydation von 3,4-Benzo-phenothiazin und Anilinhydrochlorid mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung und Behandlung des entstandenen dunkelroten Farbstoffs mit Ammoniumcarbonatlösung (KEHRMANN, A. 323, 45). — Braunrote, messingglänzende Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 179°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure mit bordeauxroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzblau und wird auf Wasserrzusatz weinrot.

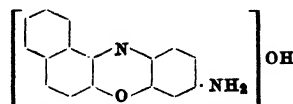


<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

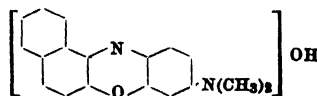
5. **7-Amino-3.4-benzo-phenoxazin**  $C_{16}H_{13}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Amino-3.4-benzophenazononiumchlorid (s. u.) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, *B.* 40, 2076). — Hydrochlorid. Hellgelbe Krystalle.



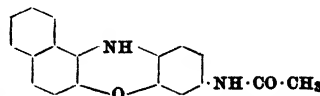
„7-Amino-3.4-benzo-phenazoniumhydroxyd“  $C_{16}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Das Chlorid entsteht aus p-Chinon-bis-chlorimid und  $\beta$ -Naphthol in siedendem Alkohol (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1744; KEHRMANN, *B.* 40, 2074). — Beim Kochen einer schwach angesäuerten alkoholischen Lösung des Chlorids unter Luftzutritt und nachfolgenden Neutralisieren mit Ammoniak entsteht 7-Amino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 418) (K.). Das Chlorid gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 7-Amino-3.4-benzo-phenoxazin (K.). Beim Diazotieren des Chlorids mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung und Behandeln der Diazoverbindung mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt entsteht 3.4-Benzo-phenoxazon-(2) (S. 121) (K.). Bei der Einw. von Anilin und Luft auf das Chlorid bilden sich 7-Amino-2-anilino-3.4-benzo-phenazoniumchlorid und geringe Mengen 7-Amino-6-anilino-3.4-benzo-phenazoniumchlorid (K.). — Chlorid. Braunes krystallinisches Pulver. 0.1 g lösen sich in ca. 50 cm<sup>3</sup> Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit fuchsinroter Farbe (K.). Gibt mit Ammoniak (N., O.) oder Ammoniumcarbonat (K.) eine gelbe Base, die sich in Alkohol und Äther leicht mit gelber Farbe löst. Wird durch Natriumacetat teilweise hydrolysiert (K.). Färbt Wolle und Seide fuchsinrot (N., O.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser über Violett und Blau in Rot übergeht (N., O.). — Nitrat  $[C_{16}H_{13}ON_2]NO_3$ . Schwer löslich (N., O.).



„7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenazoniumhydroxyd“, Base des Meldolablaus  $C_{16}H_{19}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1745; WITT, *B.* 23, 2247. — *B.* Das Chlorid entsteht aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und  $\beta$ -Naphthol in Eisessig bei 110° oder in siedendem Alkohol (MELDOLA, *B.* 12, 2066; FRIEDLAENDER, *Frdl.* 2, 158; vgl. N., O., *B.* 21, 1744; BUCHERER, *B.* 40, 3419). — Über die freie Base des Meldolablaus vgl. HANTZSCH, *B.* 38, 2149; vgl. a. KEHRMANN, *B.* 38, 2961. — Das Chlorid oxydiert sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in Gegenwart von Xylol unter Bildung von 7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (THORPE, *Soc.* 91, 335). Reduktion des Chlorids mit Zinnchlorür führt zu einer farblosen Leukobase, die sich an der Luft rasch wieder zum Farbstoff oxydiert (M., *Soc.* 39, 39). Über Bildung grünlichblauer Farbstoffe durch Einw. von Ammoniak oder Aminen und Luft auf das Chlorid vgl. SCHLARB, *Ch. Z.* 15, 1281, 1317; CASSELLA & Co., D. R. P. 54658, 56722; *Frdl.* 3, 373, 374; BAYER & Co., D. R. P. 59084; *Frdl.* 3, 376; WITT, *B.* 23, 2249; D. R. P. 61662; *Frdl.* 3, 375; NIETZKI, BOSSI, *B.* 25, 2998. — Chlorid  $[C_{16}H_{19}ON_2]Cl$ , Meldolablaul (Neublau R, Naphtholblau R, Echtblau R; vgl. Schultz, *Tab.*, 7. Aufl., No. 1025). Bronzeglänzende Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Wasser und Alkohol mit blavioletter Farbe; die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Schwefelsäure tiefblau (MELDOLA, *B.* 12, 2066; *Soc.* 39, 39). Lichtabsorption von Lösungen: M., *Soc.* 39, 40; J. FORMÁNEK, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2. Teil, 1. Lieferung [Berlin 1911], S. 152. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: HANTZSCH, *B.* 38, 2148. Die wäßr. Lösung wird durch Alkalilauge fast augenblicklich entfärbt; bei Zusatz von Salzsäure bildet sich der Farbstoff zurück (H.). Färbt tannierte Baumwolle indigoblau (FRIEDLAENDER, *Frdl.* 2, 158). Der trockene Staub reizt stark zum Niesen (H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 363).



7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazin  $C_{18}H_{19}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von salzsaurem 7-Amino-3.4-benzo-phenoxazin mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, *B.* 40, 2077). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol + Benzol). *F.* ca. 210° (Zers.). Die Lösungen sind gelb und zeigen starke grüne Fluorescenz. — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung je nach den Mengenverhältnissen 7-Acetamino-3.4-benzo-phenazoniumchlorid (S. 384) oder 7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 419).

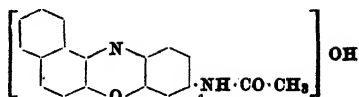


<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

„7-Acetamino-3.4-benzo-phenazoxonium-hydroxyd“  $C_{19}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.

— Chlorid. B. Durch Oxydation von 7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazin mit wenig Eisenchlorid in alkoh.

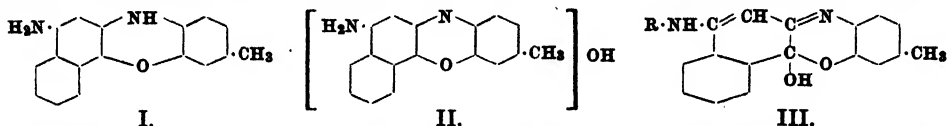
Lösung (KEHRMANN, B. 40, 2077). Dunkelrot, krystallinisch. Löslich in Wasser mit fuchsinroter Farbe. Geht durch Einw. von Luft oder Eisenchlorid rasch in 7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 419) über.



## 2. Amine $C_{17}H_{14}ON_2$ .

### 1. 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenoxazin $C_{17}H_{14}ON_2$ , Formel I.

„3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht aus der Pseudobase des 3-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyds (s. u.) beim Erwärmen mit Zinnchlorür und wäßrig-methylalkoholischer



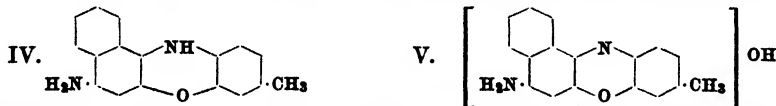
Salzsäure und Behandeln der methylalkoholischen Lösung der erhaltenen acetylfreien Leukobase mit Luft (KEHRMANN, B. 40, 2089). — Chlorid. Leicht löslich in Wasser; die Lösung ist in der Kälte grünlichgelb, in der Hitze blutrot. Gibt mit Natriumacetat oder Ammoniumcarbonat die Pseudobase (s. u.).

Pseudobase  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ , Formel III (R = H). B. s. im vorangehenden. Abschnitt. — Gelbgrünes Krystallpulver. Zersetzt sich von ca. 160° an (KEHRMANN, B. 40, 2089). Schwer löslich in Methanol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Zusatz von Eis über Rotbraun in Grünlichgelb übergeht.

Pseudobase des „3-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , Formel III (R =  $CH_3 \cdot CO$ ). B. Aus 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 303) und 4-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol in siedendem Methanol (KEHRMANN, B. 40, 2088). — Grünlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 170–180°, ohne zu schmelzen. — Gibt mit verd. Mineralsäuren orangefarbene, krystallinische Oxoniumsalze, die durch Wasser teilweise hydrolysiert werden. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von Eis über Rot in Gelb übergeht.

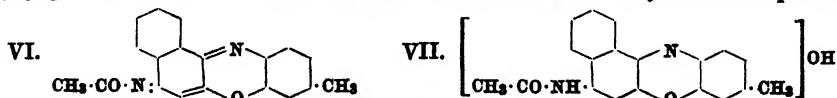
### 2. 2-Amino-7-methyl-3.4-benzo-phenoxazin $C_{17}H_{14}ON_2$ , Formel IV.

„2-Amino-7-methyl-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ , Formel V<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{17}H_{13}ON_2]Cl + H_2O(?)$ . B. Aus 4-Amino-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 302)



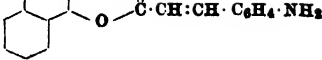
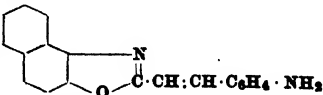
und salzsaurem 4-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol in siedendem Alkohol (KEHRMANN, B. 40, 2081). Rote Krystalle. Löslich in Wasser mit orangefarbener Farbe. Färbt tannierte Baumwolle ziegelrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot und wird beim Verdünnen mit Wasser orangefarben. —  $2[C_{17}H_{13}ON_2]Cl + PtCl_4$ . Ziegelrotes Pulver. Unlöslich in Wasser.

N-Acetyl-7-methyl-3.4-benzo-phenoxazin-(2)  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , Formel VI<sup>1)</sup>, und Salze des „2-Acetamino-7-methyl-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , Formel VII<sup>1)</sup>. B. Beim Erwärmen von 2-Amino-7-methyl-3.4-benzo-phenoxo-



niumchlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, B. 40, 2082). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170–180°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit goldgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird bei Zusatz von Eis fuchsinrot. — Nitrat  $[C_{19}H_{15}O_2N_2]NO_3 + H_2O$ . Braune rote Nadeln mit grünem Metallglanz. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

11. Monoamine  $C_nH_{2n-24}ON_2$ .1. Amine  $C_{19}H_{14}ON_2$ .1. 2-[2-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{14}ON_2$ , Formel I.2-[2-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] I.   $C_{19}H_{14}N_2S = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. DurchReduktion von 2-[2-Nitro-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin). F: 225°. —  $C_{19}H_{14}N_2S + HCl$ . Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Die wäßr. Lösung ist bei geringem Überschuß an Salzsäure orangerot und färbt tannierte Baumwolle gelb.2-[2-Acetamino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{16}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 249° (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100).2. 2-[3-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{14}ON_2$ , Formel I.2-[3-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]  $C_{19}H_{14}N_2S =$   
 $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-[3-Nitro-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Blättchen. F: 194°.2-[3-Acetamino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{16}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100).3. 2-[4-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{14}ON_2$ , Formel I.2-[4-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]  $C_{19}H_{14}N_2S =$   
 $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-[4-Nitro-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin). F: 245°. —  $C_{19}H_{14}N_2S + HCl$ . Löslich in Wasser mit roter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle rot.2-[4-Dimethylamino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{18}N_2S =$   
 $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Kondensation von 2-Methyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Hellgelb, krystallinisch. F: 212°. —  $C_{21}H_{18}N_2S + HCl$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit dunkelroter Farbe.2-[4-Acetamino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{16}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2-[4-Amino-styryl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit Acetanhydrid (RUPE, SCHWARZ, Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie 3, 399; C. 1905 I, 100). Durch Kondensation von 2-Methyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] mit 4-Acetamino-benzaldehyd (R., SCH.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 223°.4. 2-[2-Amino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{14}ON_2$ , Formel II.2-[2-Amino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol] II.   $C_{19}H_{14}N_2S = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch  
Reduktion von 2-[2-Nitro-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol] mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Blättchen (aus Pyridin oder Isoamylalkohol). F: 185°. — Das salzsaure Salz färbt tannierte Baumwolle gelb.<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2-[3-Acetamino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{18}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100).

5. 2-[3-Amino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{14}ON_2$ , Formel II (S. 385).

2-[3-Amino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]  $C_{19}H_{14}N_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-[3-Nitro-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol] mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 152°.

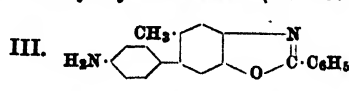
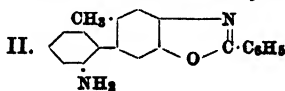
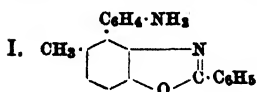
2-[3-Acetamino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{18}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100).

6. 2-[4-Amino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{14}ON_2$ , Formel II (S. 385).

2-[4-Amino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]  $C_{19}H_{14}N_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-[4-Nitro-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol] mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 177°. — Die Lösung des salzsauren Salzes ist tiefrot und färbt tannierte Baumwolle rotgelb.

2-[4-Acetamino-styryl]-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]  $C_{21}H_{18}ON_2S =$   
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (RUPE, SCHWARZ, C. 1905 I, 100).

2. 5-Methyl-2-phenyl-4-[4-amino-phenyl]-benzoxazol oder 5-Methyl-2-phenyl-6-[2(oder 4)-amino-phenyl]-benzoxazol  $C_{20}H_{16}ON_2$ , Formel I oder II oder III. B. Beim Erhitzen von 6-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV,



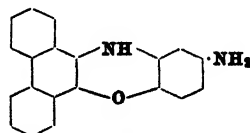
S. 608) mit alkoh. Salzsäure (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 339, 360). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 154—155°. Unzersetzt destillierbar. —  $C_{20}H_{16}ON_2 + HCl$ . Blättchen. F: 260°. — Sulfat. Nadeln. F: ca. 250°.

## 12. Monoamine $C_nH_{2n-26}ON_2$ .

Amine  $C_{20}H_{14}ON_2$ .

1. 6-Amino-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin  $C_{20}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

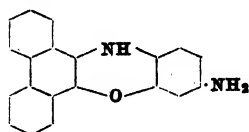
10-Oxy-6-acetamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin  $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} N(OH) \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} > C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 10-Oxy-6-nitro-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol an der Luft (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 619). — Gelbliches Krystallpulver. F: 220° (Zers.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei Zusatz von Eis über ein beim Erwärmen nach Grün umschlagendes Fuchsinrot in Gelb übergeht.



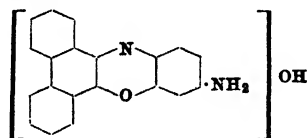
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. 7-Amino-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Formel I.

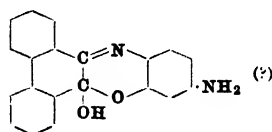
„7-Amino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumhydroxyd“ C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Formel II<sup>1)</sup>. — Chlorid [C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>]Cl. B. Durch Reduktion von 10-Oxy-7-nitro-1.2; 3.4-dibenzo-phenoxazin mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol und Behandlung der heißen alkoholischen



I.



II.

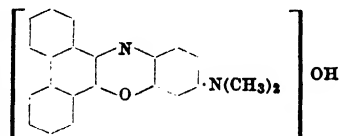


III.

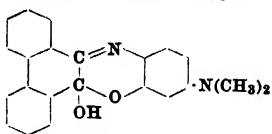
Lösung des Reaktionsprodukts mit Luft (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 621). Dunkelviolette Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löst sich in Wasser mit blauvioletter Farbe unter teilweiser Hydrolyse zur Pseudobase (s. u.). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Alkalien oder Natriumacetat entsteht die Pseudobase. Färbt tannierte Baumwolle in essigsaurem Bade violettblau. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet bei Zusatz von Eis ein violettes Sulfat aus.

Pseudobase C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Formel III(?). B. Beim Behandeln von 7-Amino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumchlorid mit Natriumacetat und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 622). — Bräunlichgelbe Flocken. Löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe unter Bildung von 7-Amino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumsulfat.

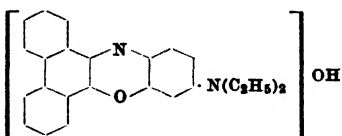
„7-Dimethylamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumhydroxyd“ C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Zinkchlorid-Doppelsalz entsteht bei der Reduktion von 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol (Bd. XIV, S. 131) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Umsetzung der siedenden Lösung des Reaktionsprodukts mit Phenanthrenchinon (FRIES, D. R. P. 130743; C. 1902 I, 1139; *Frdl.* 6, 500). — Nitrat. Schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 622). Die wäßr. Lösung scheidet bei längerem Aufbewahren, rascher bei Zusatz alkalisch reagierender Stoffe, die Pseudobase aus. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Krystallinisch. Löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe (F.). Gibt mit Soda-Lösung einen blaugrünen Niederschlag, mit Natronlauge einen grünen Niederschlag und eine gelbe Lösung. Färbt tannierte Baumwolle indigoblau. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Wasser erst blau und scheidet dann einen violetten Niederschlag aus.



Pseudobase C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Natriumacetat auf eine mit Äther überschichtete wäßrige Lösung von 7-Dimethylamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumnitrat (KEHRMANN, WINKELMANN, B. 40, 623). — Citronengelbe Krystalle. F: 180° (Zers.). Löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz. Gibt mit verd. Mineralsäuren 7-Dimethylamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumsalze. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Wasser blau und scheidet 7-Dimethylamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumsulfat aus.



„7-Diäthylamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazoxoniumhydroxyd“ C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Zinkchlorid-Doppelsalz. B. Durch Reduktion von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol (Bd. XIV, S. 132) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Umsetzung der siedenden Lösung des Reaktionsprodukts mit Phenanthrenchinon (FRIES, D. R. P. 130743; C. 1902 I, 1139; *Frdl.* 6, 500). Krystalle. Löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Gibt mit Soda-Lösung einen grünen Niederschlag, mit Natronlauge einen olivgrünen Niederschlag und eine gelbgrüne Lösung. Färbt tannierte Baumwolle indigoblau. Die grünblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser erst blau und scheidet dann einen violetten Niederschlag aus.



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

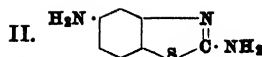
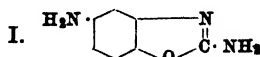


## B. Diamine.

### 1. Diamine $C_nH_{2n-7}ON_3$ .

#### 2.5-Diamino-benzoxazol

$C_7H_7ON_3$ , Formel I.



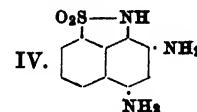
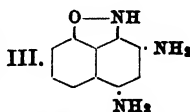
#### 2.5-Diamino-benzthiazol

$C_7H_7N_3S$ , Formel II, ist desmotrop mit 5-Amino-2-imino-benzthiazolin, s. S. 426.

### 2. Diamine $C_nH_{2n-11}ON_3$ .

Diamin  $C_{10}H_9ON_3$ , Formel III.

Sultam der 5.7.8-Triamino-naphthalin-sulfonsäure - (1), 2.4-Diamino-naphthsultam  $C_{10}H_9O_2N_3S$ , Formel IV. Das Dihydrochlorid entsteht aus 2.4-Dinitro-naphthsultam (S. 60) beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1323).



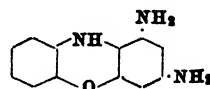
— Leicht zersetzlich. Sehr leicht löslich. — Liefert beim Behandeln mit heißem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat ein Diacetylderivat [grüngelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F: 290°]. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine weinrote Färbung. —  $C_{10}H_9O_2N_3S + HCl$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser). —  $C_{10}H_9O_2N_3S + 2HCl$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Oxydiert sich in feuchtem Zustand leicht. Geht beim Lösen in wenig Wasser in das Monohydrochlorid über.

### 3. Diamine $C_nH_{2n-13}ON_3$ .

#### 1. Diamine $C_{15}H_{11}ON_3$ .

1. 2.4-Diamino-phenoxazin  $C_{15}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.4-Dinitro-phenoxazin beim Erwärmen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* 32, 2603).

—  $2C_{15}H_9ON_3 + 2HCl + SnCl_4 + 6H_2O$ . Graugelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt beim Einleiten von Luft in die wäßrige, Natriumacetat enthaltende Lösung und Behandeln des Oxydationsprodukts mit Natriumbromid 2.4-Diamino-phenazoxoniumbromid (s. u.).

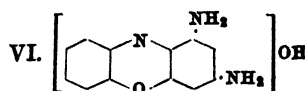
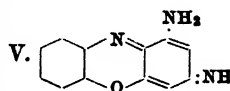


4-Amino-phenoxazin - (2)

$C_{15}H_{11}ON_3$ , Formel V<sup>1)</sup> und Salze des

„2.4-Diamino-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{15}H_{11}O_2N_3$ , Formel VI<sup>1)</sup>.

B. Das Bromid entsteht aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diamino-phenoxazins (s. o.) beim Einleiten von Luft



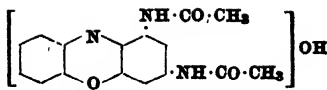
in die wäßrige, Natriumacetat enthaltende Lösung und nachfolgenden Behandeln mit Natriumbromid (KEHRMANN, *B.* 32, 2604). — Löslich in Äther mit rotgelber Farbe. — Bromid [ $C_{15}H_{10}ON_3Br$ ]. Schwarze Blätter (aus Wasser). Löslich in Wasser mit grünlichbrauner Farbe. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelbbraun, beim Neutralisieren in Grünbraun übergeht. Lichtabsorption in alkoh. Lösung: K., *B.* 32, 2610. — Dichromat [ $C_{15}H_{11}ON_3$ ] $Cr_2O_7$ . Dunkelbraune Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

2.4-Bis-acetamino-phenoxazin  $C_{19}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\langle\frac{NH}{O}\rangle C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ . B.

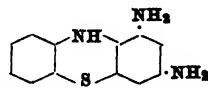
Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diamino-phenoxazins beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, *A.* 322, 25). — Graugelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Oxydiert sich rasch an der Luft unter Braunfärbung. Liefert bei Einw. von angesäuertem Ferrichlorid-Lösung unter Eiskühlung und nachfolgendem Behandeln mit Natriumbromid 2.4-Bis-acetamino-phenazoxoniumbromid (S. 389); bei längerer Einw. von überschüssiger Ferrichlorid-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht 5.7-Bis-acetamino-phenoxazon-(2) (S. 415).

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

„2,4-Bis-acetamino-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{16}H_{15}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Bromid  $[C_{16}H_{14}O_3N_3]Br$ . B. Aus 2,4-Bis-acetamino-phenoxazin bei Einw. eisgekühlter angesauerter Ferrichlorid-Lösung und nachfolgendem Behandeln mit Natriumbromid (KEHRMANN, A. 322, 26). Stahlgänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit grüner Farbe. Die wäBr. Lösung schmeckt bitter. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Hellbraun übergeht. Zersetzt sich leicht in wäBr. Lösung. Wird durch überschüssige Ferrichlorid-Lösung zu 5,7-Bis-acetamino-phenoxazon-(2) (S. 415) oxydiert. Liefert bei längerer Einw. von Anilin in wenig Alkohol N-Phenyl-5,7-bis-acetamino-phenoxazim-(2) (S. 409).

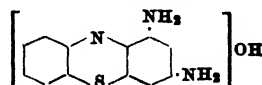
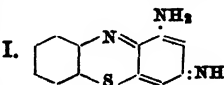


2,4-Diamino-phenthiazin  $C_{11}H_{11}N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,4-Dinitro-phenthiazin beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (KEHRMANN, B. 32, 2607). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Graugelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt an der Luft, rascher bei Einw. von Ferrichlorid-Lösung, 2,4-Diamino-phenzathioniumchlorid (s. u.).



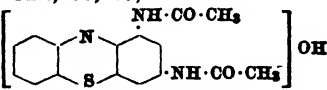
4-Amino-phenthiazim-(3)

$C_{11}H_{10}N_3S$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „2,4-Diamino-phenzathioniumhydroxyds“  $C_{11}H_{11}ON_3S$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht aus 2,4-Diamino-phenthiazin beim Schütteln mit Ferrichlorid-Lösung (KEHRMANN, B. 32, 2607). — Löslich in Äther mit orangegelber Farbe. — Chlorid  $[C_{11}H_{10}N_3S]Cl + H_2O$ . Rotbraune, grünlänzende Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grünblau in Olivgrün übergeht. Lichtabsorption in alkoh. Lösung: K., B. 32, 2611. — Dichromat  $[C_{11}H_{10}N_3S]_2Cr_2O_7$ . Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat  $2[C_{11}H_{10}N_3S]Cl + PtCl_4$ . Schwarzgrünes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

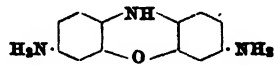


2,4-Bis-acetamino-phenthiazin  $C_{16}H_{15}O_3N_3S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 2,4-Diamino-phenthiazins beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (KEHRMANN, B. 32, 2608). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (K., B. 32, 2608). — Gibt bei Einw. von konzentrierter wäBriger Ferrichlorid-Lösung das Ferrichlorid-Doppelsalz des 2,4-Bis-acetamino-phenzathioniumhydroxyds (s. u.); bei Einw. von Ferrichlorid-Lösung in Gegenwart von überschüssigem Anilinhydrochlorid entsteht N-Phenyl-5,7-bis-acetamino-phenthiazim-(2) (S. 409) (K., A. 322, 58, 60).

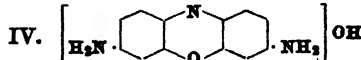
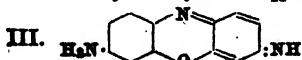
„2,4-Bis-acetamino-phenzathioniumhydroxyd“  $C_{16}H_{15}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Ferrichlorid-Doppelsalz  $2[C_{16}H_{14}O_3N_3S]Cl + FeCl_3$ . B. Aus 2,4-Bis-acetamino-phenthiazin bei Einw. von konz. Ferrichlorid-Lösung (KEHRMANN, A. 322, 58). Schwarzgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol mit gelblich smaragdgrüner Farbe, unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Smaragdgrün übergeht. Liefert bei längerer Einw. von Ferrichlorid-Lösung 5,7-Bis-acetamino-phenthiazon-(2) (S. 415). Gibt beim Behandeln mit Anilinhydrochlorid 7-Anilino-2,4-bis-acetamino-phenzathioniumchlorid (S. 409).



2. 2,7-Diamino-phenoxazin  $C_{12}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,7-Dinitro-phenoxazin beim Erwärmen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 479). — Gibt in wäBr. Lösung beim Durchleiten von Luft bei 70° in Gegenwart von Ammoniumcarbonat 7-Amino-phenoxazin-(2) (s. u.). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Ist in trockenem Zustand ziemlich haltbar. Wird in wäBr. Lösung durch Luft rasch oxydiert.



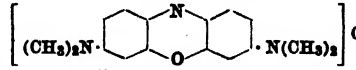
7-Amino-phenoxazin-(2)  $C_{12}H_{11}ON_3$ , Formel III<sup>1)</sup> und Salze des „2,7-Diamino-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{12}H_{11}ON_3$ , Formel IV<sup>1)</sup>. B. Aus 2,5-Diamino-phenol

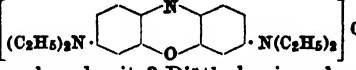


bei der Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung (KEHRMANN, POPLAWSKI, B. 42, 1277). Aus 2,7-Diamino-phenoxazin in wäBr. Lösung beim Durchleiten von Luft in Gegenwart

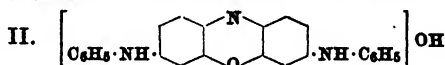
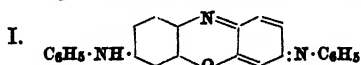
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

von Ammoniumcarbonat bei 70° (K., SAAGER, B. 36, 479). — Rotbraune Flocken. Löslich in Benzol mit gelber Farbe (K., S.). — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol 2-Amino-phenazoxoniumchlorid (S. 372) (K., S.; K., GRESLY, B. 42, 348). — Chlorid  $[C_{12}H_{10}ON_2]Cl + H_2O$ . Bronzefarbene oder grüne, metallisch glänzende Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe und starker Fluorescenz (K., S.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Fuchsinrot, beim Neutralisieren in Violett übergeht; die neutrale Lösung fluoresciert (K., S.). Färbt tannierte Baumwolle veilchenblau (K., S.). — Dichromat  $[C_{12}H_{10}ON_2]_2Cr_2O_7$ . Bronzeglänzende Nadeln (K., S.). — Chloroplatinat  $2[C_{12}H_{10}ON_2]Cl + PtCl_4$  (bei 115–120°). Grüne metallisch glänzende Nadeln. Löslich in Wasser (K., S.).

„2,7-Bis-dimethylamino-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{16}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.  B. Aus 2-Amino-5-dimethylamino-phenol bei der Oxydation mit Luft in schwach essigsaurer Lösung (KEHRMANN, POPLAWSKI, B. 42, 1277). Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten aus salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol (Bd. XIV, S. 131) beim Kochen mit 3-Dimethylamino-phenol in Eisessig (MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 120). — Chlorid. Blaue Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser (M., U.). — Jodid  $[C_{16}H_{20}ON_2]I + H_2O$ . Blaue Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Wasser). Löslich in Wasser, Aceton und Chloroform mit blauer Farbe und braunroter Fluorescenz (M., U.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen in Blau übergeht (M., U.). Lichtabsorption in Lösung: M., U., A. 289, 129. — Nitrat  $[C_{16}H_{20}ON_2]NO_3 + H_2O$  (bei 100°). Grüne, metallisch glänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser mit grünblauer Farbe (K., P.). Die Lösungen schmecken bitter (K., P.). Färbt tannierte Baumwolle blau (K., P.). — Chloroplatinat  $2[C_{16}H_{20}ON_2]Cl + PtCl_4$ . Schwarzblaue Krystalle. Unlöslich in Wasser (K., P.).

„2,7-Bis-diäthylamino-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.  B. Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit 3-Diäthylamino-phenol in Eisessig (MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 122). — Löslich in Äther mit gelber Farbe und gelbbrauner Fluorescenz. — Jodid  $[C_{20}H_{24}ON_2]I$ . Blaue Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit grünblauer Farbe. Lichtabsorption in Lösung: M., U., A. 289, 129.

N-Phenyl-7-anilino-phenoxazim-(2)  $C_{24}H_{21}ON_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „2,7-Di-anilino-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{24}H_{21}O_2N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Aus N-Phenyl-



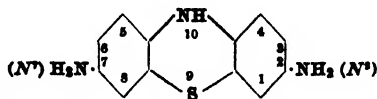
phenoxazim oder 2-Anilino-phenazoxoniumchlorid (S. 372) bei Einw. von Anilinhydrochlorid und Anilin (KEHRMANN, A. 322, 14). — Grün glänzende Krystalle. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit laugrüner Farbe. — Chlorid  $[C_{24}H_{21}ON_2]Cl$ . Goldglänzende Blättchen (aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und verd. Alkohol mit blauer Farbe; Zusatz von Salzsäure verhindert die Lösung. Sehr schwer löslich in Alkohol. Färbt tannierte Baumwolle grünlichblau.

### 2,7-Diamino-phenthiazin, Leukothionin,

„Diamino-thiodiphenylamin“, „Lauthsches

Weiß“  $C_{12}H_{11}N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Bezifferung der vom Namen Leukothionin abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. in nebenstehender Formel.

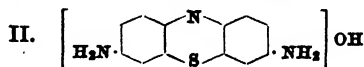
B. Aus 4,4'-Diamino-diphenylamin beim Erhitzen mit Schwefel (BERNTSEN, A. 230, 126). Aus 2,7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 67) beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (B., A. 230, 123; vgl. D. R. P. 25150; *Frz.* 1, 253). Aus salzsaurem Thionin (S. 391) bei Einw. von Ammoniumsulfid in wäßrig-alkoholischem Ammoniak in der Wärme (B., A. 230, 113) oder von Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, B. 39, 916). — Blättchen. Färbt sich oberflächlich grün- bis schwarzblau (B.). Schwer löslich in Äther (B.). Löslich in verd. Säuren und Alkaliläugen (B.). — Wird, besonders in feuchtem Zustand, leicht zu Thionin oxydiert; ist in sauren Lösungen beständiger als in alkalischen (B.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 110° [10-Methyl-2,7-bis-dimethylamino-phenthiazin]-exo-bis-jodmethylat (S. 395) (B.). Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat N<sup>1</sup>.N<sup>7</sup>-Diacetyl-leukothionin (S. 397) (KEHRMANN,



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

B. 39, 917). — Verwendung zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffs: VIDAL, D. R. P. 99039; C. 1898 II, 1151; *Frdl.* 5, 439. — Sulfat. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (B.). Oxydiert sich leicht an der Luft (B.).

7-Amino-phenthiasim-(2), Thionin, Base des Lauthschen Violetts  $C_{12}H_{10}N_2S$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „2,7-Diamino-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{12}H_{10}ON_2S$ , Formel II<sup>1)</sup>. Die vom Namen Thionin abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch



auf die in Formel I angegebene Weise beziffert. — B. Das Chlorid erhält man in geringer Menge aus 4,4'-Dinitro-diphenylamin durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig, Erhitzen des Reduktionsprodukts mit Schwefel und Behandeln mit Ferrichlorid in verd. Salzsäure (BERNTSEN, B. 17, 2857; A. 230, 126). Aus p-Phenylendiamin durch Erhitzen mit Schwefel auf 150—180° und nachfolgende Oxydation oder besser durch Oxydation mit Ferrichlorid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff (LAUTH, C. r. 82, 1441; *Bl.* [2] 26, 422; KOCH, B. 12, 2069). In sehr geringer Menge aus dem Zinksalz des 2,5-Diamino-thiophenols beim Kochen mit der äquivalenten Menge Anilinhydrochlorid und Kaliumdichromat in sehr verd. Lösung (B., A. 251, 95). Aus 2,7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 67) oder aus 10-Acetyl-2,7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 68) durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgende Oxydation mit Ferrichlorid (B., A. 230, 122, 123). Aus Leukothionin beim Behandeln mit Ferrichlorid in verd. Salzsäure (B., B. 16, 2902; A. 230, 123; vgl. D. R. P. 25150; *Frdl.* 1, 253). Thionin entsteht aus N,N-Dimethyl-thionin (S. 392) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 32, 247; C. 1900 II, 340; KEHRMANN, SCH., B. 33, 3294). — Braunschwarze Blättchen oder grünlich schimmernde Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (KOCH; B., A. 230, 112); schwer löslich in Äther mit gelbroter Farbe (B., A. 230, 112; KE., B. 39, 921). Sehr schwer löslich in heißem Ligroin mit gelblicher Farbe, löslich in Chloroform je nach der Konzentration mit violetter oder rotbrauner Farbe, in Benzol mit violetter oder gelbbrauner Farbe; wird der Benzol-Lösung durch Wasser mit violettblauer Farbe entzogen; die alkoh. Lösung ist je nach der Konzentration violett, violettrot bis violettblau und wird beim Erhitzen rot, beim Erkalten wieder violett; sie zeigt ziemlich starke rotbraune Fluoreszenz (B., B. 17, 615; A. 230, 112). Lichtabsorption in alkoh. Lösung: B., A. 230, 111, 209. Leitfähigkeit der freien Base und des Hydrochlorids in wäBr. Lösung bei 25°: HANTZSCH, B. 38, 2148. — Das Hydrochlorid gibt bei Einw. von Ammoniumsulfid in warmem wäBrig-alkoholischem Ammoniak (B., A. 230, 113) oder von Zinnchlorür und Salzsäure (KE.) Leukothionin. Liefert beim Kochen mit viel Wasser Thionolin (S. 413); beim Erhitzen mit 70—75%iger Schwefelsäure auf 150—180° oder beim Kochen mit Alkalilauge entstehen in geringer Menge Thionol (S. 130) und Thionolin (B., A. 230, 197, 206). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 90—100° entsteht [10-Methyl-2,7-bis-dimethylamino-phenthiazin]-exo-bis-jod-methylat (S. 395) (B., B. 17, 618; A. 230, 115). Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid N,N'-Diacetyl-thionin (KE., B. 39, 918; vgl. dazu KOCH; B., A. 230, 115). — Färbt Seide und gebeizte Baumwolle mit violetter bis violettblauer Farbe (B., A. 230, 125).

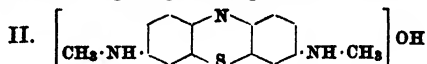
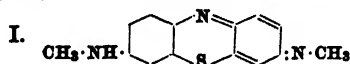
Chlorid  $[C_{12}H_{10}N_2S]Cl + H_2O$ , Lauthsches Violett (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1036). Wurde 1876 von LAUTH (C. r. 82, 1442; *Bl.* [2] 26, 423) dargestellt. Die Konstitution wurde von BERNTSEN (B. 17, 619, 2854) ermittelt. — Goldgrüne Nadeln oder Prismen (aus sehr verd. Salzsäure). Mäßig löslich in heißem Wasser mit intensiv violetter Farbe (B., A. 230, 110), schwer in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe (KEHRMANN, B. 39, 921). Die Lösung in Alkohol ist rot bis blau und fluoresciert rot (L.; J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2. Teil [Berlin 1911], S. 124). Löst sich in wenig konzentrierter Salzsäure mit violetter Farbe, die auf weiteren Zusatz von konz. Salzsäure in Blau übergeht, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Blau in Violett umschlägt; ein analoges Verhalten zeigen die übrigen Salze (B., B. 17, 615; A. 230, 111). Löslich in alkoh. Natronlauge mit fuchsinroter Farbe (L.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Wasser, 90%iger Essigsäure, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge sowie in Alkohol und Amylalkohol auf Zusatz von Salzsäure, Ammoniak oder Kalilauge: STEBBINS, *Am. Soc.* 6, 304; B., A. 230, 111, 209; ALTHAUSSE, KRÜSS, B. 22, 2066; FORMÁNEK, GRANDMOUGIN, l. c. 1. Teil [Berlin 1908], S. 143, 150; 2. Teil [Berlin 1911], S. 124. Ist in

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

wäßr. Lösung nicht hydrolysiert (HANTZSCH, B. 38, 2148). Wird durch starke Oxydationsmittel rasch zerstört (L.; KOCH, B. 12, 2069). — Jodid  $[C_{11}H_{10}N_2S]I$ . Bronze grüne Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (B., A. 230, 111). — Sulfat  $[C_{11}H_{10}N_2S]_2SO_4 + H_2O$  (B., A. 230, 110). Grüne, metallisch glänzende Nadeln (KOCH). — Nitrat  $[C_{11}H_{10}N_2S]NO_3 + 2H_2O$  (B., A. 230, 110). Braune Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer (KOCH). —  $2[C_{11}H_{10}N_2S]Cl + ZnCl_2 + H_2O$  (B., A. 230, 110). Rotbraune, grünschimmernde Krystalle (KOCH). —  $2[C_{11}H_{10}N_2S]Cl + HgCl_2$  (B., A. 230, 110; KOCH). — Oxalat  $[C_{11}H_{10}N_2S]_2C_2O_4 + 2H_2O$  (B., A. 230, 110). Dunkel grüne Nadeln (KOCH).

**10 - Methyl - 2,7 - diamino - phenanthiazin, 10 - Methyl - leukothionin**  $C_{11}H_{12}N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht aus 10-Methyl-2,7-dinitrophenanthiazin-9-oxyl beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (BERNTSEN, A. 230, 130). — Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther. — Ist leicht oxydierbar. — Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Ferrichlorid eine intensive blaugrüne Färbung; in Gegenwart von Zinkchlorid bildet sich bei Zusatz von Ferrichlorid ein blaugrüner, leicht veränderlicher Niederschlag. —  $C_{11}H_{12}N_2S + 2HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in konz. Salzsäure. Färbt sich an der Luft, auch in Lösung, schnell etwas blau.

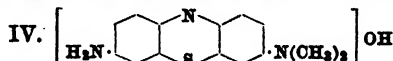
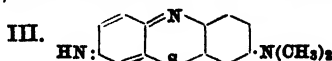
**N-Methyl-7-methylamino-phenanthiazin-(2), N,N'-Dimethyl-thionin**  $C_{14}H_{14}N_2S$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „2,7-Bis-methylamino-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{14}H_{14}ON_2S$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht in geringer Menge beim Behandeln von



N-Methyl-p-phenyldiamin in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Ferrichlorid (BERNTSEN, GOSKE, B. 20, 934). — Krystallpulver. Schwer löslich in Äther mit rotgelber Farbe, schwer in Alkohol mit tiefblauer Farbe und intensiv roter Fluoreszenz (B., Go.). — Wird beim Kochen mit Wasser in N-Methyl-thionin (S. 413) und Methylamin gespalten (B., Go.). — Chlorid. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe und rotbrauner Fluoreszenz; bei Zusatz von Natronlauge zur stark verdünnten Lösung schlägt die Farbe in Fuchsinrot um; löslich in konz. Salzsäure mit blauer Farbe (B., Go.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ALTHAUSSE, KRÜSS, B. 22, 2066; vgl. a. B., Go., B. 20, 934; in Wasser, Alkohol und Amylalkohol: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 151. — Jodid  $[C_{14}H_{14}N_2S]I$ . Dunkelblaues Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser mit violettblauer Farbe; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol; unlöslich in verd. Kaliumjodid-Lösung (B., Go.). Absorptionsspektrum in Alkohol: A., K. Die wäßr. Lösung färbt Seide violettblau (B., Go.).

**2 - Amino - 7 - dimethylamino - phenanthiazin, N<sup>2</sup>.N<sup>7</sup> - Dimethyl - leukothionin**  $C_{14}H_{16}N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Methyleneblau beim Erhitzen mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140—150° (GNEHM, KAUFLE, B. 39, 1016). — Grünliche Nadeln. Schmilzt unscharf bei 160°. Sehr leicht löslich in Benzol und Toluol, mäßig in heißem Ligroin, sehr schwer in Petroläther. — Oxydiert sich in feuchtem Zustand leicht zu N,N-Dimethyl-thionin (s. u.).

**7-Dimethylamino-phenanthiazin-(2), N,N-Dimethyl-thionin**  $C_{14}H_{14}N_2S$ , Formel III<sup>1)</sup> und Salze des „2-Amino-7-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{14}H_{14}ON_2S$ , Formel IV<sup>1)</sup>. B. Aus Dimethylindaminthiosulfonsäure (Bd. XIII, S. 561) bei



langem Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat oder Ferrichlorid (BERNTSEN, A. 251, 91). Das Chlorid entsteht aus 2-Amino-phenazthioniumchlorid (S. 373) bei Einw. von Dimethylamin in Alkohol (SCHAPOSCHNIKOW, Z. 33, 244; C. 1900 II, 340; KEBER-MANN, SCH., B. 33, 3294; K., DUTTENHÖFER, B. 39, 1408; vgl. a. K., SCH., D. R. P. 96859; C. 1898 II, 565; Frdl. 5, 349); aus N<sup>2</sup>.N<sup>7</sup>-Dimethyl-leukothionin (s. o.) beim Erwärmen auf dem Wasserbad in salzsaurer Lösung unter Luftzutritt (GNEHM, KAUFLE, B. 39, 1017). Aus Methyleneblau bei längerer Einw. von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur und

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

nachfolgendem Durchleiten von Luft durch die Reaktionsflüssigkeit, neben N.N-Dimethylthionolin und wenig N.N.N'-Trimethylthionin (s. u.) (K., D., B. 39, 1405), oder beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd (B., B. 39, 1809). — Löslich in Wasser mit violett-blauer Farbe, in Äther mit orangegelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Blaugrün in Blau übergeht (SCH.). — Die wäßrige und die alkoholische Lösung liefern beim Kochen mit Natronlauge zuerst N.N-Dimethylthionolin; bei längerem Kochen entsteht Thionol; beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak bildet sich Thionin (SCH.; K., SCH., B. 33, 3294). — Chlorid  $[C_{14}H_{14}N_2S]Cl$ . Bräunliche, etwas grünlänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., D.; G., K.). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in siedendem Amylalkohol, fast unlöslich in Äther (G., K.). Die Lösungen sind intensiv blau; die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert blaurot (G., K.; SCH.; K., SCH., B. 33, 3294). Die blaue wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali rot (G., K.). Unlöslich in Salzsäure (K., D.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (K., D.). Ist diazotierbar (K., D.). Zeigt ein starkes Färbvermögen (SCH.). — Jodid  $[C_{14}H_{14}N_2S]I$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (B., A. 251, 91). — Dichromat  $[C_{14}H_{14}N_2S]_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ . Leicht löslich in heißem Wasser; zersetzt sich beim Erhitzen auf  $80^\circ$  (SCH.; K., SCH., B. 33, 3294). —  $2[C_{14}H_{14}N_2S]Cl + PtCl_4$ . Leicht löslich in siedendem Wasser (SCH.; K., SCH., B. 33, 3294).

„2-Methylamino-7-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd“, N.N.N'-Trimethylthionin  $[C_{14}H_{14}ON_2S]$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{14}H_{14}N_2S]Cl$ . B. Aus Methylenblau beim Kochen mit überschüssigem Silberoxyd und Zusatz von Salzsäure und Kochsalz zu dem aufgearbeiteten Reaktionsprodukt, neben 2-Amino-7-dimethylamino-phenazthioniumchlorid und 7-Dimethylamino-2-oxo-phenazthioniumchlorid (S. 414) (BERNTSEN, A. 230, 170; KEHRMANN, DUTTENHÖFER, B. 39, 1406; B., B. 39, 1908). Grüne, metallisch glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (K., D.).

2.7-Bis-dimethylamino-phenthiazin, N<sup>3</sup>.N<sup>3</sup>.N<sup>7</sup>.N<sup>7</sup>-Tetramethyl-leukothionin, Leukomethylenblau  $C_{18}H_{18}N_4S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von Methylenblau (S. 395) mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung (BERNTSEN, B. 16, 1027; A. 230, 147) oder mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (MÖHLAU, B. 16, 2728; 17, 102). In geringer Menge beim Erhitzen von N'-Thionyl-N.N-dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 116) und Dimethylanilin mit Zinkchlorid auf  $100^\circ$  (FRANCKE, B. 31, 2181). Aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Tetramethylindaminsulfids (Bd. XIII, S. 560) bei 1–2-stdg. Kochen mit Zinkchlorid-Lösung (B., A. 251, 79). Beim Kochen von Tetramethylindaminthiosulfonat (Bd. XIII, S. 561) mit Wasser (B., A. 251, 79; Höchster Farb., D. R. P. 46805; *Frdl.* 2, 152). — Hummerartig riechende gelbliche Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F:  $185^\circ$  (LANDAUER, WEIL, B. 43 [1910], 201). Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar; mit Wasserdampf spurenweise flüchtig (B., A. 230, 149). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol (B., A. 230, 149). Der Dampf luminesziert unter dem Einfluß von Tesla-schwingungen (KAUFFMANN, B. 33, 1739). — Oxydiert sich, namentlich in feuchtem Zustand, rasch (B., B. 16, 1027; A. 230, 148, 149). —  $C_{18}H_{18}N_4S + 2HCl + ZnCl_2$ . Prismen (MÖHLAU, B. 16, 2728; 17, 102).

„2.7-Bis-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd“, N.N.N'.N'-Tetramethylthionin, Base des Methylenblaus  $C_{14}H_{14}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid bzw. das Zinkchlorid-Doppelsalz (Methylenblau, s. S. 395) entstehen: Beim Behandeln von N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung (BASF, D. R. P. 1886; *Frdl.* 1, 244; KOCH, B. 12, 593; vgl. BERNTSEN, A. 230, 137, 138; E. FISCHER, B. 16, 2234). Modifikationen der Darstellung durch Behandlung von N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin bzw. p-Nitroso-dimethylanilin mit Schwefelwasserstoff und Oxydationsmitteln: MAJERT, D. R. P. 13231; *Frdl.* 1, 249; CONRAD, D. E. P. 14014; *Frdl.* 1, 262; OEHLER, D. R. P. 24125; *Frdl.* 1, 249; MÖHLAU, D. R. P. 25828; *Frdl.* 1, 265; EWER & PICK, D. R. P. 31852; *Frdl.* 1, 251; Höchster Farb., D. R. P. 38573, 39757; *Frdl.* 1, 254, 257; vgl. dazu BERNTSEN, A. 251, 14. Beim Behandeln von Dimethylphenylengrün (Bd. XIII, S. 89) mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid (MÖHLAU, B. 16, 2729; vgl. dazu NIETZKI, B. 17, 224; BE., A. 230, 158). Aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Tetramethylindaminsulfids (Bd. XIII, S. 560) beim Aufbewahren oder rascher beim Erwärmen der wäßr. Lösung (BE., A. 251, 75; BASF, D. R. P. 45839; *Frdl.* 2, 147). Aus Tetramethylindaminthiosulfonat (Bd. XIII, S. 561) durch Kochen

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

mit Wasser und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid (Be., A. 251, 79; Höchster Farbw., D. R. P. 46805; *Frdl.* 2, 152) oder durch Kochen mit konz. Zinkchlorid-Lösung unter Zusatz von Kaliumdichromat (H. F., D. R. P. 46805). Zur Bildung aus Tetramethyldiaminethio-sulfonat vgl. a. BUCHERER, B. 40, 3419. — Darstellung von Methyleneblau im Laboratorium: R. MÖHLAU, H. TH. BUCHERER, *Farbenchemisches Praktikum*, 2. Aufl. [Berlin 1920], S. 268; H. E. FIERZ-DAVID, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 188. — Man erhält die freie Methyleneblaubase durch Umsetzen einer wäBr. Lösung des Chlorids oder Jodids mit Silberoxyd und Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure (Be., A. 230, 145). Die (stets durch Zersetzungsprodukte verunreinigte) Base bildet eine dunkle, amorphe Masse. Nimmt beim Reiben Metallglanz an. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Be.). Zersetzt sich in Lösung ziemlich rasch (Be.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: HANTZSCH, OSSWALD, B. 33, 317; H., B. 38, 2150.

Methyleneblau (Chlorid oder Jodid) gibt bei Einw. von Alkaliläugen an der Luft oder von überschüssigem Silberoxyd in siedendem Wasser Dimethylamin, N,N-Dimethyl-thionin (S. 413), N,N-Dimethyl-thionin und N,N,N'-Trimethyl-thionin<sup>1)</sup> (BERNTSEN, A. 230, 169, 170; B. 39, 1808; KEHRMANN, B. 39, 1405); bei Anwendung von wenig Silberoxyd entsteht neben diesen Verbindungen auch Leukomethyleneblau (B., A. 230, 171). Über Bildung von N,N-Dimethyl-thionin und N,N,N'-Trimethyl-thionin bei der Oxydation von Methyleneblau mit wäBr. Chromschwefelsäure vgl. BASF, D. R. P. 184445; C. 1907 II, 867; *Frdl.* 9, 257; vgl. a. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1039. Methyleneblau gibt bei der Reduktion mit alkal. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung (BERNTSEN, B. 16, 1027; A. 230, 147) oder mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (MÖHLAU, B. 16, 2728; 17, 102) Leukomethyleneblau (S. 393). Einw. von Acetanhydrid, Eisessig und Zinkstaub führt zu Acetyl-leukomethyleneblau (S. 397) (G. COHN, *Ar.* 237, 387; D. R. P. 103147; C. 1899 II, 503; *Frdl.* 5, 350). Einw. von Brom auf Methyleneblau: GNEHM, *J. pr.* [2] 76, 422. Methyleneblau wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 260° unter Verkohlung und Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt (B., A. 230, 142). Einw. von siedender verdünnter Salpetersäure auf Methyleneblau: B., A. 230, 143. Methyleneblau gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure oder verd. Salpetersäure N,N,N',N'-Tetramethyl-1(?)-nitro-thionin-nitrat (Methylengrün; S. 399) (Höchster Farbw., D. R. P. 38979; *Frdl.* 1, 266; GNEHM, WALDER, B. 39, 1021; *J. pr.* [2] 76, 407). Bei der Einw. von Salpetersäure in essigsaurer Lösung erhält man je nach den Bedingungen Methylengrün (GRANDMOUGIN, WALDER, C. 1906 II, 1012; Gn., *J. pr.* [2] 76, 413) oder N,N-Dimethyl-1.8-dinitrothionin-nitrat(?) (S. 399) (Gn., *J. pr.* [2] 76, 423). Methyleneblau wird bei mehrtägigem Kochen mit Alkaliläugen unter Entwicklung von Dimethylamin in amorphe, in Wasser fast unlösliche Produkte und geringe Mengen Thionol (S. 130) übergeführt (B., A. 230, 196). Beim Erhitzen von Methyleneblau mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140–150° entsteht N<sup>3</sup>N<sup>3</sup>-Dimethyl-leukothionin (S. 392) (Gn., KAUFLE, B. 39, 1016). Liefert beim Erhitzen mit Benzylamin in Alkohol im Rohr auf 130–140° neben unlöslichen Produkten eine Leukoverbindung, die sich an der Luft zu 2.7-Bis-dimethylamino-x-benzylamino-phenazthioniumchlorid (S. 410) oxydiert (Gn., K., B. 39, 1018).

Methyleneblau (Chlorid) zeigt bei Fröschchen und Säugetieren verhältnismäßig geringe Giftwirkung. Es wird zu einem erheblichen Teil unverändert im Harn und ausgeschieden; der Rest wird im Organismus teils zu Leukomethyleneblau reduziert, teils in N,N-Dimethyl-thionin und N,N,N'-Trimethyl-thionin und deren Leukoverbindungen übergeführt. Vgl. dazu H. FÜHRER in A. HEFTER, *Handbuch der experimentellen Pharmakologie*, Bd. I [Berlin 1923], S. 1268; vgl. a. A. ADLER in A. BETHE, G. v. BERGMANN, G. EMBDEN, A. ELLINGER, *Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie*, Bd. IV [Berlin 1929], S. 778; UNDERHILL, CLOSSON, *Am. J. Physiol.* 13, 358; C. 1905 II, 155. Über Färbung lebender Protozoen und lebender Gewebe höherer Tiere („Vitalfärbung“) mit Methyleneblau vgl. z. B. P. VONWILLER in E. ABDERHALDEN'S *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Abt. V, Teil 2, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1928], S. 87; W. v. MÖLLENDORFF, ebenda, S. 97, 132; P. EISENBERG in R. KRAUS, P. UHLENHUTH, *Handbuch der mikrobiologischen Technik*, Bd. I [Berlin-Wien 1923], S. 262; GIEMSA, ebenda, S. 379; E. GOTTSCHLICH in W. KOLLE, R. KRAUS, P. UHLENHUTH, *Handbuch der pathogenen Mikroorganismen*, 3. Aufl., Bd. I [Jena 1929], S. 111. — Methyleneblau findet bei verschiedenen Infektionskrankheiten therapeutische Anwendung (vgl. z. B. G. KLEMPERER, E. ROST, *Handbuch der allgemeinen und speziellen Arzneiverordnungslehre*, 15. Aufl. [Berlin 1929], S. 156<sup>2)</sup>).

Prüfung von Methyleneblau auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 425. — Methyleneblau bildet mit verschiedenen sauren Farbstoffen, z. B. Krystall-

<sup>1)</sup> Wechselnd zusammengesetzte Gemische von N,N-Dimethyl-thionin und N,N,N'-Trimethyl-thionin wurden früher als Methyleneblau bezeichnet.

<sup>2)</sup> Der Wert von Methyleneblau in der Therapie asphyktischer Vergiftungen ist noch umstritten (vgl. z. B. CHEN, ROSE, CLOWES, C. 1936 I, 4937; BROOKS, C. 1936 I, 4937; HETZEL, C. 1937 II, 2866; THIEL, C. 1937 II, 2866).

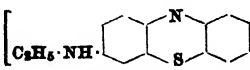


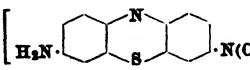
ponceau (PELET-JOLIVET, *C. r.* 145, 1182; PELET, GARUTI, *Bl.* [3] 31, 1094; *C.* 1908 I, 303) sowie mit einigen Aminonaphthalinsulfonsäuren und Oxy-naphthalinsulfonsäuren (VAUBEL, BARTELT, *C.* 1906 I, 598) schwer lösliche Verbindungen. Trimetrische Bestimmung auf Grund der Salzbildung mit sauren Farbstoffen: P.-J.; P., G.; vgl. dagegen KNECHT, *C.* 1905 I, 777. Bestimmung durch Titration mit Titantrichlorid: K.; K., HIBBERT, *B.* 38, 3323.

Chlorid  $[C_{16}H_{18}N_3S]Cl$  (Methylenblau BG etc.; vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1038). Dunkelblaue, metallglänzende Blättchen (aus verd. Salzsäure). Enthält wechselnde Mengen Wasser, das bei  $110^\circ$  vollständig abgegeben wird (KOCH, *B.* 12, 593); das Wasser ist nicht in Form von Krystallwasser gebunden, sondern adsorbiert (WALES, NELSON, *Am. Soc.* 45 [1923], 1659). Adsorption von Methylenblau durch Kohle, Kieselsäure und verschiedene Oxyde: PELET, GRAND, *Koll. Z.* 2 [1907], 44; durch aus Wasserglas-Lösungen gefällte Kieselsäure: PELET-JOLIVET, ANDERSEN, *Bl.* [4] 5, 540. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KOCH, *B.* 12, 594); die Lösung erscheint in dicken Schichten blauviolett, in mittleren blau, in sehr dünnen grünblau (BERNTSEN, *A.* 230, 142). Sehr verd. Lösungen fluorescieren im Sonnenlicht schwach rotviolett (R. MEYER, *Ph. Ch.* 24, 507). Ebulioskopisches Verhalten in Wasser und in absol. Alkohol: KRAFFT, *B.* 32, 1611, 1612. Brechungsindices wäßr. Lösungen für sichtbares und ultraviolettes Licht: FRICKE, *Ann. Phys.* [4] 16, 883. Lichtabsorption von Methylenblau-Lösungen: STEBBINS, *Am. Soc.* 6, 305; B., *A.* 230, 144; MÖHLAU, UHLMANN, *A.* 289, 129; KALANDEK, *C.* 1908 I, 1024; J. FORMÁNEK, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2. Teil, 1. Lieferung [Berlin 1911], S. 122; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 373. Elektrische Leitfähigkeit von Methylenblau in Wasser bei  $25^\circ$ : MIOLATI, *B.* 26, 1582, 1697; HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 316. Die Lösung von Methylenblau in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün und wird beim Verdünnen blau (B., *A.* 230, 143). — Jodid  $[C_{16}H_{18}N_3S]I$  (bei  $130^\circ$ ). Dunkle, bronzeglänzende Nadeln und Blättchen (aus verd. Jodwasserstoffsäure) (B., *A.* 230, 138). — Über Perjodide der Methylenblaubase vgl. PELET, GARUTI, *C.* 1908 I, 303; PELET-JOLIVET, SIGRIST, *Bl.* [4] 5, 626. — Über ein Sulfid(?) und ein Polysulfid(?) der Methylenblaubase vgl. PELET, GRAND, *C.* 1907 II, 1529. — Zinkchlorid-Doppelsalz  $2[C_{16}H_{18}N_3S]Cl + ZnCl_2$  (Methylenblau B etc.; vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1038). Kupferglänzende Nadeln oder Prismen (BERNTSEN, *A.* 251, 81). Enthält in wechselnder Menge Wasser, das nicht als Krystallwasser gebunden, sondern adsorbiert ist und bei  $110^\circ$  bis auf Spuren abgegeben wird (WALES, NELSON, *Am. Soc.* 45 [1923], 1661).

[10-Methyl-2,7-bis-dimethylamino-phenanthiazin]-exo-bis-hydroxymethylat,  $10.N^2.N^2.N^2.N^2$ -Pentamethyl-leukothionin- $N^2.N^2$ -bis-hydroxymethylat  $C_{16}H_{18}O_2N_3S = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_3 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Dijodid entsteht beim Erhitzen

von Thionin, Leukothionin oder Leukomethylenblau mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf  $110^\circ$  (BERNTSEN, *A.* 230, 114, 115, 151); man erhält die freie Base beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Dijodids mit Silberoxyd (B., *A.* 230, 153). — Bräunlich, amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Über die thermische Zersetzung vgl. B., *A.* 230, 154. — Dichlorid  $[C_{16}H_{18}N_3S]Cl_2$ . Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (B., *A.* 230, 153). — Dijodid  $[C_{16}H_{17}N_3S]I_2$ . Farblose bis gelbliche Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; in heißer Natronlauge unverändert löslich (B., *A.* 230, 152).

„2,7-Bis-äthylamino-phenanthioniumhydroxyd“,  $N,N'$ -Diäthyl-thionin  $C_{16}H_{18}ON_3S$ , s.  OH nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf N-Äthyl-p-phenyldiamin in saurer Lösung (BERNTSEN, GOSKE, *B.* 30, 933). — Jodid  $[C_{16}H_{18}N_3S]I$ . Gleicht dem Jodid des  $N,N'$ -Dimethyl-thionins (S. 392). Lichtabsorption von Lösungen: B., G.; ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2066.

„2-Amino-7-diäthylamino-phenanthioniumhydroxyd“,  $N,N'$ -Diäthyl-thionin  $C_{16}H_{19}ON_3S$ , s.  OH nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Verbindung des Bromids mit basischem Zinkbromid(?)  $[C_{16}H_{19}N_3S]Br + ZnBr(OH) + H_2O(?)$ . B. Durch Erhitzen von salpetersaurem  $N,N,N',N'$ -Tetraäthyl-thionin mit alkoh. Ammoniak auf  $145^\circ$  bis  $150^\circ$ , Oxydation des Reaktionsprodukts an der Luft und Fällung mit Zinkbromid (GNEHM, *J. pr.* [2] 76, 487). Hellblauer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.



in Alkohol, Aceton und Essigsäure mit blaugrüner Farbe. Lichtabsorption in Wasser und Alkohol: G. Gibt mit konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure grüne Färbungen, die beim Verdünnen in Blau übergehen.

„2-Dimethylamino-7-diäthylamino-phenasthioniumhydroxyd“, N,N-Dimethyl-N',N'-diäthyl-thionin  $C_{15}H_{21}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Zinkchlorid-Doppelsalz entsteht beim Erwärmen verdünnter wäßriger Lösungen der Zinkchlorid-Doppelsalze des Dimethyldiäthylindaminsulfids oder des isomeren Diäthyl-dimethylindaminsulfids (Bd. XIII, S. 560, 561) (BERNTSEN, A. 251, 86; BASF, D. R. P. 47374; *Frdl.* 2, 151), ferner beim Kochen des Dimethyldiäthylindaminthiosulfonats oder des isomeren Diäthyl-dimethylindaminthiosulfonats (Bd. XIII, S. 561, 562) mit Zinkchlorid-Lösung in Gegenwart von Oxydationsmitteln (Höchstes Farb., D. R. P. 47345; *Frdl.* 2, 153; vgl. Bz.). — Lichtabsorption des Chlorids in alkoh. Lösung: ALTHAUSSE, KRÜSS, B. 22, 2067. — Jodid  $[C_{15}H_{21}N_2S]I$ . Grüne Nadeln (aus Wasser) (Bz.).

„2,7-Bis-diäthylamino-phenasthionium-hydroxyd“, N,N,N',N'-Tetraäthyl-thionin, Base des Äthylenblaus  $C_{20}H_{27}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Zinkchlorid-Doppelsalz entsteht aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Tetraäthylindaminsulfids (Bd. XIII, S. 561) beim Erwärmen mit Wasser (BERNTSEN, A. 251, 89; BASF, D. R. P. 47374; *Frdl.* 2, 151) und aus Tetraäthylindaminthiosulfonat (Bd. XIII, S. 562) beim Kochen mit Zinkchlorid-Lösung in Gegenwart eines Oxydationsmittels (Höchstes Farb., D. R. P. 47345; *Frdl.* 2, 153; GNEHM, J. pr. [2] 76, 474; vgl. Bz.). — Die Salze liefern bei der Einw. von salpetriger Säure oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,33) in 50%iger Essigsäure das Nitrat  $[C_{20}H_{27}O_2N_2S]NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$  (s. u.) (G., J. pr. [2] 76, 476). Beim Behandeln des Äthylenblau-Nitrats mit Salpetersäure (D: 1,33) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur entsteht N,N,N',N'-Tetraäthyl-1(?)-nitro-thionin (S. 399) (G., J. pr. [2] 76, 483). — Lichtabsorption des Chlorids in Alkohol: ALTHAUSSE, KRÜSS, B. 22, 2067. —  $2[C_{20}H_{27}N_2S]Cl + ZnCl_2 + 2H_2O$ . Bronze-grüne Nadeln (Bz.).

Salze  $[C_{16}H_{19}O_2N_2S]Ac$  bzw.  $C_{16}H_{19}O_2N_2S + HAc$ . B. Das Nitrat entsteht aus Salzen des N,N,N',N'-Tetraäthyl-thionins bei der Einw. von salpetriger Säure oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,33) in 50%iger Essigsäure (GNEHM, J. pr. [2] 76, 476). — Das Nitrat gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure salzsaures 2,x,x-Triamino-7-diäthyl-amino-phenthiazin (S. 411). — Bromid  $[C_{16}H_{19}O_2N_2S]Br + \frac{1}{2} H_2O$  bzw.  $C_{16}H_{19}O_2N_2S + HBr + \frac{1}{2} H_2O$ . Grüne Krystalle (aus Methanol). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit blauerer Farbe, unlöslich in Äther und Benzol. Lichtabsorption der wäBr. Lösung: G. Löslich in konz. Schwefelsäure mit malachitgrüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau in Rosa übergeht. Farbreaktionen: G. — Nitrat  $[C_{16}H_{19}O_2N_2S]NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$  bzw.  $C_{16}H_{19}O_2N_2S + HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Grüne Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

„2-Amino-7-anilino-phenasthioniumhydroxyd“, N-Phenyl-thionin  $C_{18}H_{17}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Beim Behandeln von 2-Amino-phenasthioniumsalzen mit überschüssigem Anilin an der Luft (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, D. R. P. 96859; C. 1898 II, 565; *Frdl.* 5, 348; B. 33, 3293; SCH., JK. 32, 240; C. 1900 II, 340). Beim Leiten von Luft durch eine mit Anilin versetzte alkoholische Suspension von 2-Amino-phenthiazin (K., SCH., D. R. P. 96859). — Salze: SCH., JK. 32, 242; C. 1900 II, 340; K., SCH., B. 33, 3293. — Chlorid  $[C_{18}H_{17}N_2S]Cl + H_2O$ . Goldgrüne Nadeln (aus Alkohol). Gibt bei  $130^\circ \frac{1}{2} H_2O$  ab. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol mit grünlichblauer Farbe. Die Lösungen werden auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien violett und scheiden eine Base ab, die sich in Äther mit fuchsinroter Farbe löst. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelolivgrün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blaugrün, dann blau. — Bromid  $[C_{18}H_{17}N_2S]Br + H_2O$ . Gleicht dem Chlorid. — Nitrat  $[C_{18}H_{17}N_2S]NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$  (bei  $110^\circ$ ). Metallgrüne Nadeln (aus Alkohol). Wird erst bei  $150^\circ$  wasserfrei. — Dichromat  $[C_{18}H_{17}N_2S]_2Cr_2O_7 + H_2O$ . Dunkelblaue Flocken. Gibt  $\frac{1}{4} H_2O$  bei  $120^\circ$ , den Rest erst bei  $150^\circ$  ab. —  $2[C_{18}H_{17}N_2S]Cl + PtCl_4$  (bei  $120^\circ$ ). Dunkelblauer, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

„2,7-Dianilino-phenasthioniumhydroxyd“, N,N'-Diphenyl-thionin  $C_{24}H_{21}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{24}H_{21}N_2S]Cl$  (bei  $110^\circ$ ). B. Durch Einw. von Eisenchlorid auf Phenthiazin und überschüssiges Anilin in siedendem Alkohol (AGFA, D. R. P. 126410; C. 1902 I, 87; *Frdl.* 6, 505). Bei der Einw. von Anilin

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

und Luft auf 2-Anilino-phenazthioniumchlorid in Gegenwart von etwas Alkohol (KEHRMANN, A. 322, 41). Messingglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Alkohol (AGFA); die Lösungen sind grünlichblau und werden auf Zusatz von Ammoniak blaviolett (K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün-schwarz und wird bei Zusatz von Wasser unter Ausscheidung des Sulfats erst blaugrün, dann blau (AGFA; K.). Färbt tannierte Baumwolle grünlich dunkelblau (AGFA; K.).

„2-Amino-7-o-toluidino-phenazthionium-hydroxyd“, N-o-Tolyl-thionin  $C_{15}H_{17}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht aus 2-Amino-phenazthioniumchlorid und überschüssigem o-Toluidin an der Luft (SCHAPOSCHNIKOW, Ж. 32, 244; C. 1900 II, 340; KEHRMANN, SCH., B. 33, 3294). — Chlorid. Kupferglänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser mit grünlich-blauer Farbe (K., SCH.). — Nitrat  $[C_{15}H_{17}N_2S]NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$  (bei 100°). Metallglänzende Nadeln (K., SCH.).

10-Acetyl-2.7-bis-dimethylamino-phenthiazin, N<sup>2</sup>.N<sup>2</sup>.N<sup>7</sup>.N<sup>7</sup>-Tetramethyl-10-acetyl-leukothionin, Acetyl-leukomethylenblau  $C_{15}H_{21}ON_2S =$

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{S}{\overset{N(CO \cdot CH_3)}{\text{---}}} \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von Methylenblau mit Zinkstaub, Eisessig und Acetanhydrid und 1—2 stdg. Kochen des Reaktionsprodukts mit Natriumacetat (G. COHN, Ar. 237, 387; D. R. P. 103147; C. 1899 II, 503; Frdl. 5, 350). Aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Leukomethylenblaus beim Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin (C. B. 33, 1568; D. R. P. 113721; C. 1900 II, 883; Frdl. 6, 509). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 179—181° (C., Ar. 237, 388; D. R. P. 103147). Färbt sich an der Luft allmählich grünlich. Schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in heißem Eisessig sowie in verd. Salzsäure. — Wird durch Verseifung mit verd. Schwefelsäure oder alkoh. Natronlauge und nachfolgende Oxydation in Methylenblau übergeführt (C., Ar. 237, 388). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht (C., Ar. 237, 388). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 127°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (C., Ar. 237, 389). — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 184—185° (Zers.) (C., Ar. 237, 389).

10-Acetyl-2.7-bis-diäthylamino-phenthiazin, N<sup>2</sup>.N<sup>2</sup>.N<sup>7</sup>.N<sup>7</sup>-Tetraäthyl-10-acetyl-leukothionin  $C_{22}H_{29}ON_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{S}{\overset{N(CO \cdot CH_3)}{\text{---}}} \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (G. COHN, Ar. 237, 390; D. R. P. 103147, 113721; C. 1899 II, 503; 1900 II, 883; Frdl. 5, 350; 6, 510). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°.

2.7-Bis-acetamino-phenthiazin, N<sup>2</sup>.N<sup>7</sup>-Diacetyl-leukothionin  $C_{16}H_{19}O_2N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{S}{\overset{NH}{\text{---}}} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von salzsaurem Leukothionin (S. 390) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, B. 30, 916). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in schwach salzsaurer Lösung 2.7-Bis-acetamino-phenazthioniumchlorid. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Oxydation mit rotvioletter Farbe.

„2.7-Bis-acetamino-phenazthionium-hydroxyd“, N.N'-Diacetyl-thionin  $C_{16}H_{19}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht bei der Oxydation von N<sup>2</sup>.N<sup>7</sup>-Diacetyl-leukothionin mit Eisenchlorid in schwach salzsaurer Lösung (KEHRMANN, B. 30, 917) und beim Behandeln von Thioninchlorid mit Acetanhydrid (K., B. 30, 918). — Das Chlorid gibt mit Ammoniumcarbonat-Lösung oder Soda-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, der sich in Äther mit braunroter Farbe löst und bei längerem Kochen mit Alkalicarbonat-Lösungen in eine schwach gefärbte, krystallinische Pseudobase übergeht. Die Pseudobase entsteht auch bei längerer Einw. von Natriumacetat-Lösung; sie wandelt sich beim Erwärmen mit verd. Säuren langsam in Salze des N.N'-Diacetyl-thionins um. Bei längerem Kochen des Chlorids mit Säuren entsteht Thionin. — Chlorid  $[C_{16}H_{19}O_2N_2S]Cl$ . Metallgrüne Nadeln (aus wäbrig-methylalkoholischer Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit violetter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle unbeständig violett. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, bei Zusatz von Eis über Blau in Violetrot übergehender Farbe. —  $2[C_{16}H_{19}O_2N_2S]Cl + PtCl_4$ . Dunkelviolette Krystalle. Unlöslich.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

10 - Propionyl - 2.7 - bis - dimethylamino - phenthiazin,  $N^2.N^3.N^7.N^7$  - Tetramethyl - 10 - propionyl - leukothionin, Propionyl - leukomethylenblau  $C_{19}H_{23}ON_2S =$   
 $(CH_3)_2N \cdot C_2H_5 \cdot \underset{S}{\overset{N(CO \cdot C_2H_5)}{\text{---}}} \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Analog Benzoyl-leukomethylenblau (s. u.) (G. COHN, B. 33, 1568; D. R. P. 113721; C. 1900 II, 883; *Frdl.* 6, 510). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—146°.

10 - Butyryl - 2.7 - bis - dimethylamino - phenthiazin,  $N^2.N^3.N^7.N^7$  - Tetramethyl - 10 - butyryl - leukothionin, Butyryl - leukomethylenblau  $C_{20}H_{25}ON_2S =$   
 $(CH_3)_2N \cdot C_2H_5 \cdot \underset{S}{\overset{N(CO \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)}{\text{---}}} \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Analog Benzoyl-leukomethylenblau (s. u.) (G. COHN, B. 33, 1568; D. R. P. 113721; C. 1900 II, 883; *Frdl.* 6, 509). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 143°.

10 - Isovaleryl - 2.7 - bis - dimethylamino - phenthiazin,  $N^2.N^3.N^7.N^7$  - Tetramethyl - 10 - isovaleryl - leukothionin, Isovaleryl - leukomethylenblau  $C_{21}H_{27}ON_2S =$   
 $(CH_3)_2N \cdot C_2H_5 \cdot \underset{S}{\overset{N[CO \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3)_2]}{\text{---}}} \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Leukomethylenblaus beim Kochen mit Isovaleriansäureanhydrid und Pyridin (G. COHN, B. 33, 1568; D. R. P. 113721; C. 1900 II, 883; *Frdl.* 6, 509). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155—156°.

10 - Benzoyl - 2.7 - bis - dimethylamino - phenthiazin,  $N^2.N^3.N^7.N^7$  - Tetramethyl - 10 - benzoyl - leukothionin, Benzoyl - leukomethylenblau  $C_{22}H_{25}ON_2S =$   
 $(CH_3)_2N \cdot C_2H_5 \cdot \underset{S}{\overset{N(CO \cdot C_6H_5)}{\text{---}}} \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Kochen des Zinkchlorid-Doppelsalzes des Leukomethylenblaus mit Benzoylchlorid und Pyridin (G. COHN, B. 33, 1567; D. R. P. 113721; C. 1900 II, 883; *Frdl.* 6, 509). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185—187°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Wird durch Eisenchlorid-Lösung allmählich unter Bildung von Methylenblau oxydiert. — Pikrat. F: 178° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

10 - Anisoyl - 2.7 - bis - dimethylamino - phenthiazin,  $N^2.N^3.N^7.N^7$  - Tetramethyl - 10 - anisoyl - leukothionin, Anisoyl - leukomethylenblau  $C_{24}H_{29}O_2N_2S =$   
 $(CH_3)_2N \cdot C_2H_5 \cdot \underset{S}{\overset{N(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)}{\text{---}}} \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (G. COHN, B. 33, 1568; D. R. P. 113721; C. 1900 II, 883; *Frdl.* 6, 509). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 106—107°. — Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen erst olivfarben, dann grün, beim Verdünnen blau.

2.7 - Bis - [äthyl - (4-sulfo-benzyl)-amino] - phenthiazin,  $N^2.N^7$  - Diäthyl -  $N^2.N^7$  - bis - [4 - sulfo - benzyl] - leukothionin, Leukothiocarmin  $C_{30}H_{31}O_6N_2S_3 =$   
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5 \cdot \underset{S}{\overset{NH}{\text{---}}} \cdot C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Durch Reduktion von Thiocarmin (s. u.) in wäbr. Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure (GNEHM, J. pr. [2] 76, 501). — Gelbe Flocken. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Oxydiert sich leicht unter Rückbildung von Thiocarmin.

„Anhydro-[2.7-bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-phenasthioniumhydroxyd]“, Anhydro-[N,N'-diäthyl-N,N'-bis-(4-sulfo-benzyl)-thionin], Thiocarmin  $C_{30}H_{31}O_6N_2S_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin (Bd. XIV, S. 731) durch Nitrosierung, Reduktion der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Salzsäure, Umsetzung des entstandenen Amins mit Natriumthiosulfat und Essigsäure, Zusatz von Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin und nachfolgende Oxydation mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung (GNEHM, J. pr. [2] 76, 498; vgl. CASSELLA & Co., D. Pat.-Anm. C. 3264; *Frdl.* 2, 156). — Blauschwarzes, amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkalien mit tiefblauer Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure ist grün und wird beim Verdünnen blau (G.). Lichtabsorption von Lösungen: J. FORMÁNEK, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2. Teil, 1. Lieferung [Berlin 1911], S. 122; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 373. — Färbt Wolle in saurem Bade blau (Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 1044).

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

„3,6-Dichlor-2,7-bis-dimethylamino-phenasthioniumhydroxyd“, N.N.N'.N'-Tetramethyl-3,6-dichlor-thionin, Base des Dichlormethylenblaus  $C_{16}H_{17}ON_2Cl_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Jodid  $[C_{16}H_{17}N_2Cl_2S]I$ . B. Aus dem beim Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin mit Salzsäure (D: 1,2) auf 100–105° entstehenden, nicht rein isolierten N.N-Dimethyl-2,5-dichlorphenylendiamin-(1,4) durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid bei Gegenwart von Zinkchlorid in salzsaurer Lösung und nachfolgende Umsetzung mit Kaliumjodid (MÖHLAU, B. 19, 1912). Bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser).

„1(P)-Brom-2,7-bis-diäthylamino-phenasthioniumhydroxyd“, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-1(P)-brom-thionin  $C_{20}H_{29}ON_2BrS$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Zinkbromid-Doppelsalz  $2[C_{20}H_{29}N_2BrS]Br + ZnBr_2 + 2H_2O$ . B. Durch Behandeln von salpetersaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thionin mit Brom in Eisessig und nachfolgende Fällung mit Zinkbromid (GNEHM, J. pr. [2] 76, 486). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigsäure mit tiefblauer Farbe, unlöslich in Äther. Lichtabsorption der wäßr. Lösung: G.

„1(P)-Jod-2,7-bis-dimethylamino-phenasthioniumhydroxyd“, N.N.N'.N'-Tetramethyl-1(P)-jod-thionin, Base des Jodmethylenblaus  $C_{16}H_{17}ON_2IS$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Jodid  $[C_{16}H_{17}N_2IS]I + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Durch Einw. von Kaliumjodid-Lösung auf diazotiertes Aminomethylenblau (S. 408) (GNEHM, J. pr. [2] 76, 418). Braunvioletttes Krystallpulver (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol und Aceton sowie in Eisessig und Chloroform mit blauer Farbe und schwacher roter Fluoreszenz. Lichtabsorption in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol: G.

„1(P)-Nitro-2,7-bis-dimethylamino-phenasthioniumhydroxyd“, N.N.N'.N'-Tetramethyl-1(P)-nitro-thionin, Base des Nitromethylenblaus, Base des Methylengrüns  $C_{16}H_{17}O_2N_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. Konstitution nach H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 373. — B. Das Nitrat entsteht beim Behandeln von Methylenblau mit Salpetersäure in Essigsäure auf dem Wasserbad (GRANDMOUGIN, WALDER, C. 1906 II, 1012), mit Natriumnitrit und Salpetersäure in wäßr. Lösung (GNEHM, WALDER, B. 39, 1021; GN., J. pr. [2] 76, 408; vgl. Höchster Farb., D. R. P. 38979; *Frdl.* 1, 266), mit Stickoxyden in mineralaurer Lösung oder mit Isoamylnitrit und Salpetersäure in alkoh. Lösung (GN., J. pr. [2] 76, 408). — Das Bromid gibt bei Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid Aminomethylenblau (S. 408) (GN., J. pr. [2] 76, 414; vgl. GN., SCHROETER, J. pr. [2] 73, 18). — Bromid  $[C_{16}H_{17}O_2N_4S]Br + 2H_2O$ . Olivgrünes, schwach metallglänzendes Krystallpulver (aus Wasser) (GN., J. pr. [2] 76, 411). — Jodid  $[C_{16}H_{17}O_2N_4S]I + H_2O$ . Violette Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (GN., W., C. 1906 II, 1012). — Nitrat  $[C_{16}H_{17}O_2N_4S]NO_3$ . Dunkelgrünes, metallglänzendes Krystallpulver (aus Wasser). Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform; die Lösungen sind dichroitisch (grün und bordeauxrot) (GN., J. pr. [2] 76, 409). —  $2[C_{16}H_{17}O_2N_4S]Cl + ZnCl_2$ . Dunkelbraunvioletttes Pulver (GN., W., C. 1906 II, 1012). Lichtabsorption von Lösungen: J. FORMÁNEK, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2. Teil, 1. Lieferung [Berlin 1911], S. 82. Färbt tannierte Baumwolle blaugrün (Schultz, *Tab.*, 7. Aufl., No. 1040).

„1(P)-Nitro-2,7-bis-diäthylamino-phenasthioniumhydroxyd“, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-1(P)-nitro-thionin  $C_{20}H_{29}O_2N_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Nitrat entsteht beim Behandeln von salpetersaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thionin mit Salpetersäure (D: 1,33) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (GNEHM, J. pr. [2] 76, 483). — Zinkbromid-Doppelsalz  $2[C_{20}H_{29}O_2N_4S]Br + ZnBr_2 + 2H_2O$ . Grünes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit blaugrüner Farbe. Lichtabsorption in Wasser und Alkohol: G.

„1,8-Dinitro-2-amino-7-dimethylamino-phenasthioniumhydroxyd“(P), N.N-Dimethyl-1,8-dinitro-thionin(P)  $C_{14}H_{12}O_4N_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von Methylenblau oder Methylengrün mit Salpetersäure (D: 1,33) in 50%iger Essigsäure

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

auf dem Wasserbad (GNEHM, *J. pr.* [2] 76, 423). — Über die freie Base vgl. G., *J. pr.* [2] 76, 426. — Bromid  $[C_{14}H_{11}O_4N_3S]Br + 2H_2O$ . Olivbraune Nadeln (aus Essigsäure unter Zusatz von verd. Bromwasserstoffsäure). — Nitrat  $[C_{14}H_{11}O_4N_3S]NO_3$ . Olivbraune Nadeln (aus Essigsäure unter Zusatz von verd. Salpetersäure). Verpufft bei ca. 240°. Unlöslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Essigsäure mit dichroitisch blauerter Farbe; die Lösungen in Alkohol und Essigsäure zeigen zinnoberrote Fluoreszenz. Lichtabsorption der wäßrigen und alkoholischen Lösung: G., *J. pr.* [2] 76, 426. Färbt Seide und tannierte Baumwolle braunstichig violett. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die beim Verdünnen in Blaurot, bei Zusatz von konz. Salpetersäure in Violett, bei Zusatz von konz. Salzsäure über Stahlblau in Grünblau übergeht.

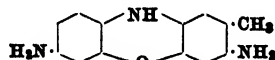
3. *Derivate eines 2.x-Diamino-phenoxazins*  $C_{11}H_{11}ON_3 =$   
 $H_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot NH_2$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_3(NH_2)_2$ .

**x-Amino-phenthiazim-(2)**  $C_{11}H_9N_3S = H_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_6H_3 : (NH)$  oder  
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_6H_3 : (NH) \cdot NH_2$  und Salze des „2.x-Diamino-phenazthioniumhydr-  
oxyds“  $C_{11}H_{11}ON_3S = [H_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot NH_2]OH$  oder  $[C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_6H_3(NH_2)_2]OH$ ).

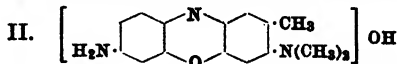
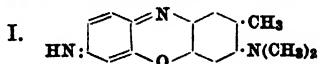
B. Das Chlorid entsteht aus 2.x-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Oxydation des entstandenen, nicht näher beschriebenen 2.x-Diamino-phenthiazins mit Ferrichlorid (BERNTSEN, A. 230, 135). — Graubraune Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit violetter Farbe, in heißem Ligroin mit gelblicher Farbe, schwer in heißem Benzol mit orangegelber, in heißem Chloroform mit rötlichgelber Farbe, leicht in Alkohol mit violetter Farbe. — Chlorid-hydrochlorid  $[C_{11}H_{11}N_3S]Cl + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe, leicht in Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure. Lichtabsorption in Lösung: B., A. 230, 211. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Färbt in wäßr. Lösung Seide amethystrot.

## 2. Diamine $C_{13}H_{13}ON_3$ .

1. **2,7-Diamino-3-methyl-phenoxazin**  $C_{13}H_{13}ON_3$ ,  
s. nebenstehende Formel.



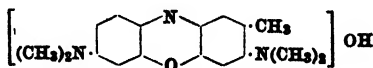
2-Dimethylamino-3-methyl-phenoxazin - (7)  $C_{13}H_{15}ON_3$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Amino-2-dimethylamino-3-methyl-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{13}H_{17}O_2N_3$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht aus 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methyl-



benzol beim Erwärmen mit p-Chinon-bis-chlorimid (Bd. VII, S. 621) in Alkohol (LEONHARDT & Co., D. R. P. 62367; *Frdl.* 3, 383; MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 355; C. 1902 II, 458). — Rotbraun. Löslich in Äther mit gelbroter Farbe und gelblicher Fluoreszenz (M., KL., KA.).

Chlorid  $[C_{13}H_{15}ON_3]Cl$ , Cresylblau, Kresylblau (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 992). Grüne Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser mit grünblauer Farbe; die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalilauge rot und zeigt gelbe Fluoreszenz (M., KL., KA.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwarzvioletter Farbe, die beim Verdünnen über Rot und Rotviolett in Blau übergeht (M., KL., KA.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Wasser, 90%iger Essigsäure, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge sowie in Alkohol und Amylalkohol auf Zusatz von Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge: J. FORMÁNEK, EU. GRANDMOUGIN, *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege*, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 177; 2. Teil [Berlin 1911], S. 136.

„2,7-Bis-dimethylamino-3-methyl-phen-  
azoxoniumhydroxyd“, Base des Capriblaus GN  
 $C_{17}H_{21}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. Zur Konsti-  
tution vgl. KEHRMANN, A. 322, 16. — Chlorid  $[C_{17}H_{23}O_2N_3]Cl$ , Capriblau GN (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 991). B. Aus 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methyl-benzol beim Kochen mit salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) in Methanol (LEONHARDT & Co.,



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

D. R. P. 62367; *Frdl.* 3, 383) oder in Eisessig (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 323; C. 1902 II, 378). Grünglänzende Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol mit grünblauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (L. & Co.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Wasser, 90%iger Essigsäure, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge sowie in Alkohol und Amylalkohol auf Zusatz von Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 178; 2. Teil [Berlin 1911], S. 122. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure unbeständiges 2,7-Bis-dimethylamino-3-methyl-phenoxazin (graugrüne Krystalle) (M., KL., KA.). Über das Verhalten beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vgl. SCHOLL, BERBLINGER, B. 40, 399. Färbt Wolle, Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle in grünblauen Tönen (L. & Co.). — Jodid  $[C_{17}H_{20}ON_2]I$ . Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, Aceton und Chloroform mit grünlichblauer, in Pyridin mit blauer bis violettblauer Farbe; löslich in verdünnter und konzentrierter Salzsäure mit rotvioletter Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen über Rot und Violett in Blau übergeht (M., KL., KA.). Spaltet beim Erhitzen mit Alkalilaugen Dimethylamin ab (M., KL., KA.).

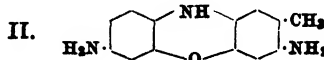
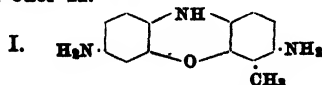
„7-Dimethylamino-2-diäthylamino-3-methyl-phenasoxoniumhydroxyd“  $C_{19}H_{24}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{19}H_{24}ON_2]Cl$ , Capriblau G O N (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 991). B. Aus 2-Diäthylamino-4-oxy-1-methylbenzol beim Erhitzen mit salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol (LEONHARDT & Co., D. R. P. 63238; *Frdl.* 3, 384) oder in Eisessig (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 324; C. 1902 II, 378). Absorptionsspektrum in Alkohol, Amylalkohol und Wasser: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 177. — Jodid  $[C_{19}H_{24}ON_2]I$ . Nadeln. Löslich in Alkohol, Aceton, Wasser und Eisessig mit grünlichblauer Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (M., KL., KA.).

„2-Dimethylamino-7-diäthylamino-3-methyl-phenasoxoniumhydroxyd“  $C_{19}H_{24}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methylbenzol und salzsaurem 4-Nitroso-diäthylanilin (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 324; C. 1902 II, 378). — Chlorid  $[C_{19}H_{24}ON_2]Cl$ . Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, Amylalkohol und Wasser: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 178. — Jodid  $[C_{19}H_{24}ON_2]I$ . Violettblaue Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig mit rötlichblauer Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe (M., KL., KA.).

„2-Dimethylamino-7-anilino-3-methyl-phenasoxoniumhydroxyd“  $C_{21}H_{21}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht aus 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methylbenzol und salzsaurem 4-Nitroso-diphenylamin in siedendem Eisessig (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 355; C. 1902 II, 548). — Löslich in Wasser mit violetter Farbe (M., KL., KA.). — Chlorid  $[C_{21}H_{21}ON_2]Cl$ . Blaue Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit blauer Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in Blau umschlägt (M., KL., KA.). Absorptionsspektrum in Alkohol, Amylalkohol und Wasser: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 178.

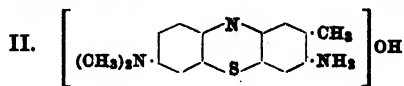
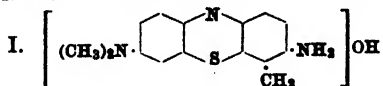
„2,7-Bis-dimethylamino-3-methyl-phenasthioniumhydroxyd“  $C_{17}H_{21}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{17}H_{21}ON_2S]Cl$ , Homomethylenblau. B. Aus „Tetramethylhomoin-damin-thiosulfonsäure“ (Bd. XIII, S. 613) beim Kochen mit Zinkchlorid in Gegenwart eines Oxydationsmittels (BERNTHSEN, B. 25, 3136). — Jodid  $[C_{17}H_{21}ON_2S]I$  (bei 115°). Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

## 2. Derivate des 2,7-Diamino-1(oder 3)-methyl-phenoxazins $C_{11}H_{13}ON_2$ , Formel I oder II.



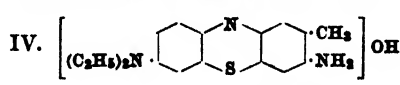
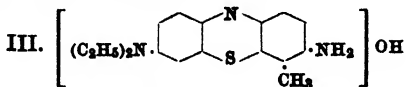
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

„2 - Amino - 7 - dimethylamino - 1 (oder 3) - methyl - phenasthioniumhydroxyd“  
 $C_{15}H_{17}ON_3S$ , Formel I oder II<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{15}H_{16}N_3S]Cl$ , Toluidinblau (vgl. *Schultz*,



*Tab.*, 7. Aufl., No. 1041). *B.* Aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des Dimethyltoluindaminsulfids (Bd. XIII, S. 562) bei längerem Aufbewahren in wäßr. Lösung, schneller beim Erwärmen (*BERNTSEN*, *A.* 251, 92; *BASF*, D. R. P. 47374; *Frdl.* 2, 151). Aus Dimethyltoluindaminthiosulfonat (Bd. XIII, S. 562) beim Kochen mit Zinkchlorid-Lösung in Gegenwart eines Oxydationsmittels (*B.*: Höchster Farbw., D. R. P. 47345; *Frdl.* 2, 154). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Wasser, 90%iger Essigsäure, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge sowie in Alkohol und Amylalkohol auf Zusatz von Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge: *J. FORMÁNEK*, *EU. GRANDMOUGIN*, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 157, 161; 2. Teil [Berlin 1911], S. 136. — Jodid  $[C_{15}H_{16}N_3S]I + 0.5H_2O$ . Dunkelgrüne Nadeln (*B.*).

„2 - Amino - 7 - diäthylamino - 1 (oder 3) - methyl - phenasthioniumhydroxyd“  
 $C_{17}H_{21}ON_3S$ , Formel III oder IV<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{17}H_{20}N_3S]Cl$ . *B.* Aus dem Zinkchlorid-

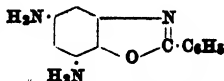


Doppelsalz des Diäthyltoluindaminsulfids (Bd. XIII, S. 562) bei längerem Aufbewahren der wäßr. Lösung, schneller beim Erwärmen (*BASF*, D. R. P. 47374; *Frdl.* 2, 151). Aus Diäthyltoluindaminthiosulfonat (Bd. XIII, S. 563) beim Kochen mit Zinkchlorid-Lösung in Gegenwart eines Oxydationsmittels (*Höchster Farbw.*, D. R. P. 47345; *Frdl.* 2, 154). Absorptionsspektrum in Alkohol, Amylalkohol und Wasser: *J. FORMÁNEK*, *EU. GRANDMOUGIN*, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 161. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Leicht löslich in Wasser mit violettblauer Farbe (*BERNTSEN*, *A.* 251, 93).

#### 4. Diamine $C_nH_{2n-15}ON_3$ .

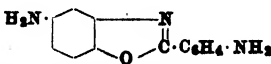
Diamine  $C_{13}H_{11}ON_3$ .

1. 5,7 - Diamino - 2 - phenyl - benzoxazol  $C_{13}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge bei vorsichtiger Reduktion von Benzoesäure-[2,4,6-trinitro-phenyl]-ester oder 5,7-Dinitro-2-phenyl-benzoxazol mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure (*KYM*, *B.* 32, 1429, 1430). — Gelblichgrüne Nadeln (aus Chloroform oder verd. Alkohol). *F*: 203—204°.



5,7 - Bis - acetamino - 2 - phenyl - benzoxazol  $C_{17}H_{15}O_3N_3$  =  
 $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 5,7-Diamino-2-phenyl-benzoxazol und Acetanhydrid (*KYM*, *B.* 32, 1429, 1431). — Nadeln (aus Aceton). *F*: 277—278°.

2. 5 - Amino - 2 - [4 - amino - phenyl] - benzoxazol  $C_{13}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[2,4-dinitro-phenyl]-ester mit Zinnchlorür und Salzsäure (*KYM*, *B.* 32, 1431). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 229—230°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blaugrün.



5 - Acetamino - 2 - [4 - acetamino - phenyl] - benzoxazol  $C_{17}H_{15}O_3N_3$  =  
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzoxazol und Acetanhydrid (*KYM*, *B.* 32, 1432). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 278—279° (bei raschem Erhitzen). Die alkoh. Lösung fluoresciert violett.

5 - Amino - 2 - [4 - amino - phenyl] - bensthasiol  $C_{13}H_{11}N_4S$  =  
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-thiobenzoesäure-S-[2,4-dinitro-phenylester]

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

bei vorsichtiger Reduktion mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure (KYM, B. 32, 3537). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton + Wasser). F: 237—238°. Die gelbe Lösung in Aceton fluoresciert gelblichgrün. Löst sich in verd. Salzsäure mit intensiv gelber Farbe.

5 - Acetamino - 2 - [4 - acetamino - phenyl] - benztiazol  $C_{17}H_{15}O_2N_3S =$

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol und Acetanhydrid (KYM, B. 32, 3538). — Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 272—273°. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen fluorescieren rötlichviolett.

## 5. Diamine $C_nH_{2n-17}ON_3$ .

4-Amino-5-phenyl-3-[4-amino-phenyl]-isoxazol  $C_{15}H_{13}ON_2 =$

$H_2N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-5-phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-isoxazol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (WIELAND, A. 328, 225). — Hellgelbe Nadeln mit  $\frac{1}{2}H_2O$  (aus Alkohol). F: 118°. Zersetzt sich bei 195° unter Rotfärbung. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung Blausäure. —  $C_{15}H_{13}ON_2 + HCl$ . Blaßgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 200° unter Schwärzung. Schwer löslich.

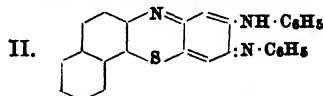
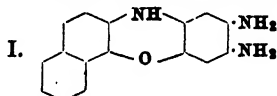
4 - Acetamino - 5 - phenyl - 3 - [4 - acetamino - phenyl] - isoxazol  $C_{19}H_{17}O_2N_2 =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-5-phenyl-3-[4-amino-phenyl]-isoxazol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat auf 120° (WIELAND, A. 328, 227). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 250°.

## 6. Diamine $C_nH_{2n-19}ON_3$ .

### 1. Diamine $C_{16}H_{13}ON_3$ .

1. 6.7-Diamino-1.2-benzo-phenoxazin  $C_{16}H_{13}ON_3$ , Formel I.

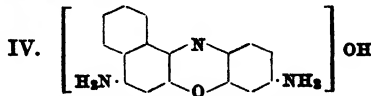
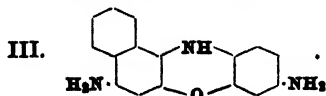
N-Phenyl-6-anilino-1.2-benzo-phenthiazim-(7)  $C_{25}H_{19}N_3S$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von N-Phenyl-1.2-benzo-phenthiazim-(7) mit Alkohol und salzsaurer Anilin und Zer-



setzen des entstandenen blauen Chlorids mit Ammoniumcarbonat (KEHRMANN, A. 322, 49). — Rothbraune, messingglänzende Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 229°. Unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Benzol sind fuchsinrot und fluorescieren nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig grünblau. Die Lösungen in heißen verdünnten Mineralsäuren sind blau.

2. 2.7-Diamino-3.4-benzo-phenoxazin  $C_{16}H_{13}ON_3$ , Formel III.

„2.7-Diamino-3.4-benzo-phenasoxoniumhydroxyd“  $C_{16}H_{13}O_2N_3$ , Formel IV<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{16}H_{13}ON_2]Cl$ . B. Beim Kochen von salzsaurer 2.5-Diamino-phenol mit 4-Amino-



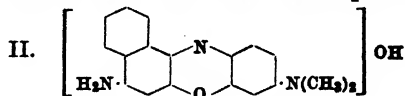
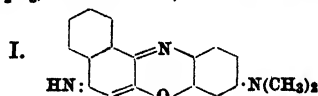
naphthochinon-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, B. 38, 3606). Krystallwasserhaltige, metallisch glänzende, grüne Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 130° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser mit violetter Farbe und dunkelroter Fluorescenz. Die alkoh. Lösung

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.



ist blau und fluoresciert rot. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen erst gelb, bei weiterem Verdünnen schließlich violett. — Färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett.

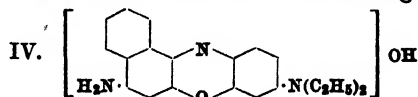
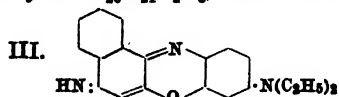
7 - Dimethylamino - 3.4 - benzo - phenoxasim - (2)  $C_{18}H_{18}ON_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „2-Amino-7-dimethylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{18}H_{17}O_2N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Naphthochinon-



(1.4)-bis-chlorimid mit 3-Dimethylamino-phenol und Methanol auf 50—60° (BASF, D. R. P. 74391; *Frdl.* 3, 382) oder beim Behandeln von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin mit salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol in ca. 80%iger Essigsäure (MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 111). Die freie Base entsteht beim Zersetzen des Chlorids mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (M., U.). — Rotbraune Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (M., U.). Wird beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei (M., U.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (M., U.). Unlöslich in Wasser (M., U.). Die Lösungen in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Pyridin erscheinen im durchfallenden Licht orange; im auffallenden Licht zeigen sie gelbrote oder gelbe Fluorescenz (M., U.). Absorptionsspektrum: M., U. — Chlorid  $[C_{18}H_{18}ON_2]Cl$ . Im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden Licht violette Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Die Lösungen in Wasser, Alkohol und Pyridin sind blau (M., U.).

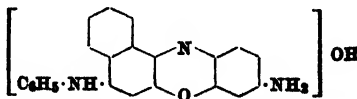
„2.7 - Bis - dimethylamino - 3.4 - benzo - phenazoxoniumhydroxyd“, Base des Neumethylenblaus  $G G C_{20}H_{21}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{20}H_{21}O_2N_2]Cl$ , Neumethylenblau G. G. B. aus Meldolblau (S. 383) bei der Einw. von Dimethylamin unter Durchleiten von Luft in Gegenwart von Kupfersulfat-Lösung oder beim Behandeln mit 2 Mol essigsaurem Dimethylamin und 1 Mol Bleidioxyd (SCHLARB, Ch. Z. 15, 1283, 1317; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 54658; *Frdl.* 2, 165; 3, 373). Grünliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit grünblauer Farbe (SCH.). Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Natronlauge scheidet sich ein grünes Pulver [schwer löslich in Alkohol und Äther mit roter Farbe] aus (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (THORPE, Soc. 91, 333). Färbt tanningebeizte Baumwolle grünblau (C.).

7 - Diäthylamino - 3.4 - benzo - phenoxasim - (2), Base des Nilblaus A  $C_{20}H_{21}ON_2$ , Formel III<sup>1)</sup> und Salze des „2-Amino-7-diäthylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{20}H_{21}O_2N_2$ , Formel IV<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht: Beim Eintragen von



salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol in eine heiße Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin in Essigsäure (BASF, D. R. P. 45268; *Frdl.* 2, 174; MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 116). Beim Erwärmen von 3-Diäthylamino-phenol mit Naphthochinon-(1.4)-bis-chlorimid und Methanol auf 50—60° (BASF, D. R. P. 74391; *Frdl.* 3, 382). Beim Behandeln des Chlorids mit warmer verdünnter Natronlauge erhält man die freie Base (M., U.). — Wasserhaltige, hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol), die das Licht grün reflektieren (M., U.). Wird beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei (M., U.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Pyridin mit blauroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz, in Äther und Benzol mit gelbroter Farbe und gelbbrauner bzw. olivfarbener Fluorescenz (M., U.). Absorptionsspektrum: M., U. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 7-Diäthylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (THORPE, Soc. 91, 334). — Chlorid  $[C_{20}H_{21}ON_2]Cl$ . Bronze-glänzende, grüne Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Pyridin mit blauer Farbe (M., U.). — Sulfat  $[C_{20}H_{21}ON_2]_2SO_4$ . Krystalle (aus Wasser) (TH.).

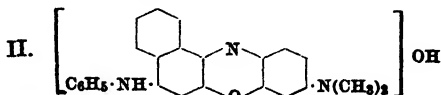
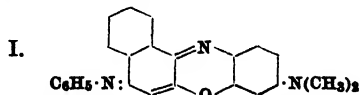
„7-Amino-2-anilino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{22}H_{17}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{22}H_{17}O_2N_2]Cl$ . B. Beim Stehenlassen von 7-Amino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid mit Anilin an der Luft (KHEIMANN, B. 40, 2075). Metallisch glänzende, grüne Blättchen (aus Methanol + Äthylalkohol). Die Lösung in heißem Wasser



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

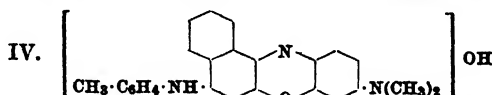
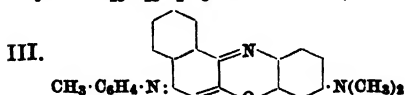
ist grünblau. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen erst orange-rot, dann blau. Färbt tanningebeizte Baumwolle blau.

**N-Phenyl-7-dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazin-(2)**  $C_{24}H_{21}ON_3$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-2-anilino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{24}H_{21}O_2N_3$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Entsteht in Form seiner Salze: Beim Erhitzen äqui-



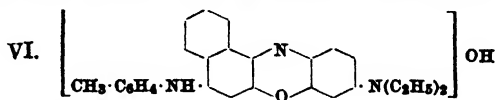
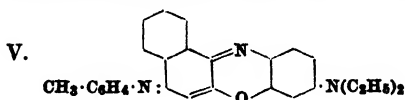
molekularer Mengen von salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol und Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (NIETZKI, BOSSI, B. 25, 3000). Bei der Einw. von Anilin auf das Chlorid oder Nitrat der Meldolablu-Base (S. 383) (HIRSCH, KALCKHOFF, B. 23, 2993; CASSELLA & Co., D. R. P. 56722; *Frdl.* 3, 374; SCHLARB, Ch. Z. 15, 1281; N., B., B. 25, 2999). Die freie Base erhält man beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des Chlorids mit Ammoniak (N., B.). — Braune Nadeln. F: ca. 275° (N., B.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (N., B.). Absorptionsspektrum: N., B. — Die Salze färben Wolle und tanningebeizte Baumwolle grünlich blau (N., B.). — Chlorid  $[C_{24}H_{20}ON_3]Cl$ . Grüne Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (N., B.).

**N-p-Tolyl-7-dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazin-(2)**  $C_{25}H_{21}ON_3$ , Formel III<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-2-p-toluidino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{25}H_{23}O_2N_3$ , Formel IV<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht: Beim Erhitzen von salzsaurem



6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol mit p-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin in Eisessig (GNEHM, RÜBEL, J. pr. [2] 64, 512). Beim Erhitzen von Meldolablu (S. 383) mit p-Toluidin in Alkohol (G., R., J. pr. [2] 64, 513; vgl. HIRSCH, KALCKHOFF, B. 23, 2993; CASSELLA & Co., D. R. P. 56722; *Frdl.* 3, 374; SCHLARB, Ch. Z. 15, 1281). Die freie Base erhält man beim Versetzen der alkoh. Lösung des Chlorids mit Ammoniak (G., R.). — Braunrote Nadeln. F: 199° (G., R.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (G., R.). — Chlorid. Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser (G., R.). Die blaue alkoholische Lösung wird beim Verdünnen rosa. Absorptionsspektren der wäßrigen und der alkoholischen Lösung: G., R.

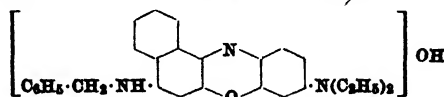
**N-p-Tolyl-7-diäthylamino-3.4-benzo-phenoxazin-(2)**  $C_{27}H_{25}ON_3$ , Formel V<sup>1)</sup> und Salze des „7-Diäthylamino-2-p-toluidino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{27}H_{27}O_2N_3$ , Formel VI<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht: Beim Erwärmen von 6-Nitroso-



3-diäthylamino-phenol mit p-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin in Alkohol oder Eisessig (GNEHM, RÜBEL, J. pr. [2] 64, 513). Beim Erhitzen von nicht näher beschriebenem 7-Diäthylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (aus salzsaurem p-Nitroso-diäthylanilin und  $\beta$ -Naphthol) mit p-Toluidin in alkoh. Lösung (G., R., J. pr. [2] 64, 514). Die freie Base erhält man beim Versetzen der alkoh. Lösung des Chlorids mit Ammoniak (G., R.). — Grüne Nadeln. F: 209,5°. Unlöslich in Wasser; die Lösung in Alkohol ist rotviolett. — Chlorid. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. Die Lösung in sehr verdünntem Alkohol ist weinrot. Absorptionsspektren der wäßrigen und der alkoholischen Lösung: G., R.

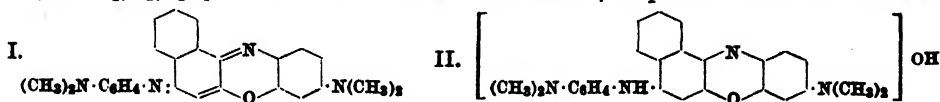
**„7-Diäthylamino-2-benzylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“**

$C_{27}H_{29}ON_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{27}H_{28}ON_3]Cl$ , Nilblau 2 B. B. Beim Erwärmen von salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit salzsaurem Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin und Alkohol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 60922; *Frdl.* 3, 379). Gelbgrüne Nadeln. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 7-Diäthylamino-3.4-benzo-phenoxazin-(2) (THORPE, Soc. 91, 332).



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

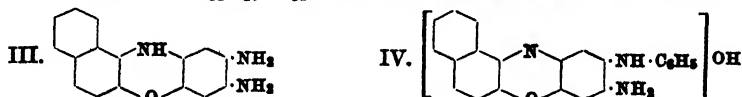
N-[4-Dimethylamino-phenyl]-7-dimethylamino-3,4-benzo-phenoxazin-(2) („Cyanamin“), Base des Neublaus B  $C_{26}H_{24}ON_4$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-anilino]-3,4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{26}H_{28}O_2N_4$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Man erhitzt 1 Mol  $\beta$ -Naphthol mit 1 Mol salzsaurem



p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol, versetzt mit alkoh. Alkalilauge und erhitzt weiter, bis der anfangs gelatinöse Brei dünnflüssig und krystallinisch geworden ist (WITT, B. 23, 2249; D. R. P. 61662; *Frdl.* 3, 376; vgl. SCHLARB, *Ch. Z.* 15, 1281; NIETZKI, BOSSI, B. 25, 3002). Die Base bzw. das Chlorid entsteht beim Erwärmen von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit Meldolablauf in Wasser auf 70° (CASSELLA & Co., D. R. P. 56722; *Frdl.* 3, 375). — Die freie Base krystallisiert in schwarzbraunen Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Chloroform) (W.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas leichter löslich in siedendem Xylol, ziemlich leicht löslich in Chloroform; die Lösungen sind violettrot (W.). Die Lösungen in konz. Säuren sind bräunlich orangefarben, die Lösungen in verd. Säuren blau (W.). Absorptionsspektrum der Salze: W. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 7-Dimethylamino-3,4-benzo-phenoxazin-(2) und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (THORPE, *Soc.* 91, 334). — Chlorid-hydrochlorid  $[C_{26}H_{28}ON_4]Cl + HCl$ . Grüne Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser (W.).

### 3. 6,7-Diamino-3,4-benzo-phenoxazin $C_{16}H_{12}ON_2$ , Formel III.

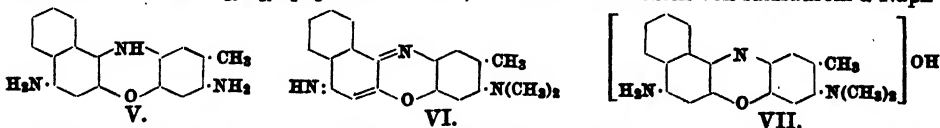
„7-Amino-6-anilino-3,4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{23}H_{17}O_2N_3$ , Formel IV<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{23}H_{16}ON_3]Cl$ . B. Beim Stehenlassen von 7-Amino-3,4-benzo-



phenazoxoniumchlorid mit Anilin an der Luft (KEHRMANN, B. 40, 2075). Die Lösung in Alkohol ist violett.

### 2. 2,7-Diamino-6-methyl-3,4-benzo-phenoxazin $C_{17}H_{15}ON_2$ , Formel V.

7-Dimethylamino-6-methyl-3,4-benzo-phenoxazin-(2)  $C_{19}H_{17}ON_2$ , Formel VI<sup>1)</sup> und Salze des „2-Amino-7-dimethylamino-6-methyl-3,4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{19}H_{21}O_2N_2$ , Formel VII<sup>1)</sup>. B. Beim Behandeln von salzsaurem  $\alpha$ -Naph-



thylamin mit salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-p-kresol (Bd. XIV, S. 151) in essigsaurer Lösung und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 356; C. 1902 II, 458). — Orangefarbene Nadeln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Chlorid  $[C_{19}H_{15}ON_2]Cl$ . Grüne Nadeln (aus stark verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin mit rotetichig blauer Farbe. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen gelb.

### 7. Diamine $C_nH_{2n-21}ON_3$ .

3,3-Bis-[x-amino-phenyl]- $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin  $C_{19}H_{17}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. 

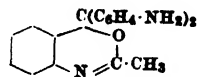
2-Äthyl-3,3-bis-[x-amino-phenyl]- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolin-1-dioxyd  $C_{21}H_{21}O_2N_3S$  =  $C_6H_4-C(C_2H_5)(SO_2)-N-C_6H_4$ . B. Bei der Reduktion von 2-Äthyl-3,3-bis-[x-nitro-phenyl]-

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

$\alpha,\beta$ -benzisothiazolin-1-dioxyd mit Zinnchlorür und Salzsäure (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, B. 37, 3263). — Gelbe, rhomboederähnliche Krystalle (aus Äther). Bräunt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

### 8. Diamine $C_nH_{2n-23}ON_3$ .

**2-Methyl-6.6-bis-[4-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{21}H_{19}ON_3$ , s. nebenstehende Formel.



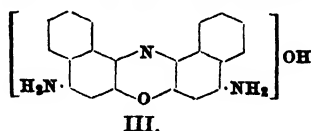
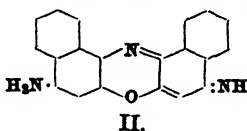
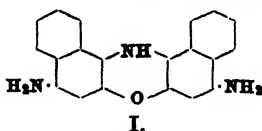
**2-Methyl-6.6-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin**  $C_{25}H_{27}ON_5$ , =  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \text{C}(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2 \cdot O \\ \diagdown \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$ . B. Aus 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-acetamino-triphenyl-

methan bei der Oxydation mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, C. SCHMIDT, B. 17, 1892) oder mit Braunstein in eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure (BAYER, VILGGER, B. 36, 2784). — Prismen (aus Äther). F: 190—191° (F., SCH.; B., V.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-acetamino-triphenylmethan zurück (B., V.). Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-acetamino-triphenylcarbinol-äthyläther über (B., V.).

### 9. Diamine $C_nH_{2n-25}ON_3$ .

**2.7-Diamino-3.4;5.6-dibenzo-phenoxazin**  $C_{20}H_{16}ON_3$ , Formel I.

**7-Amino-3.4;5.6-dibenzo-phenoxazin-(2)**  $C_{20}H_{15}ON_3$ , Formel II<sup>1)</sup> und Salze des „2.7-Diamino-3.4;5.6-dibenzo-phenazoniumhydroxyds“  $C_{20}H_{15}O_2N_3$ , Formel III<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen einer alkoh. Suspension von salzsaurem 1.4-Diamino-naphthol-(2)

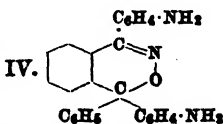


mit Natriumacetat, zweckmäßig unter Durchleiten von Luft (NIETZKI, BECKER, B. 40, 3398). — Grüne Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Glycerin, leicht in Phenol. Die Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluorescieren rot. — Chlorid  $[C_{20}H_{14}ON_3]Cl$  (bei 110°).

### 10. Diamine $C_nH_{2n-31}ON_3$ .

**1. 6-Phenyl-3.6-bis-[4-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.2-oxazin**  $C_{28}H_{21}ON_3$ , Formel IV.

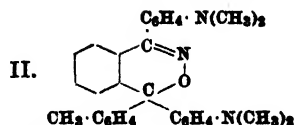
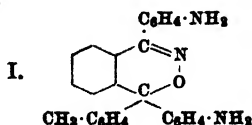
**6-Phenyl-3.6-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.5-benzo-1.2-oxazin**  $C_{32}H_{29}ON_5$ , Formel V. B. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 4'.Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 245) in verd. Alkohol (HALLER, GUYOT, C. r. 137, 608, 609; H., Priv.-Mitt.). — Nadeln. F: 210°. Die Lösung in Mineralsäuren ist farblos.



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

## 2. 3,6-Bis-[4-amino-phenyl]-6-p-tolyl-4,5-benzo-1,2-oxazin $C_{27}H_{23}ON_3$ , Formel I.

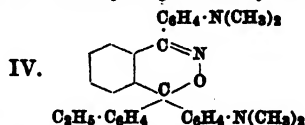
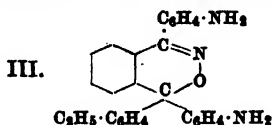
3,6-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-6-p-tolyl-4,5-benzo-1,2-oxazin  $C_{27}H_{23}ON_3$ , Formel II. B. Aus 4''-Dimethylamino-4'-methyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 246) und Hydroxylamin (HALLER, GUYOT, *C. r.* 137, 608, 609; H., *Priv.-Mitt.*). — Nadeln. F: 245°.



## 3. Diamine $C_{25}H_{25}ON_3$ .

1. 3,6-Bis-[4-amino-phenyl]-6-[4-äthyl-phenyl]-4,5-benzo-1,2-oxazin  $C_{25}H_{25}ON_3$ , Formel III.

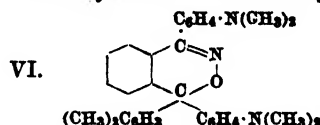
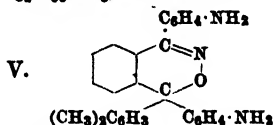
3,6-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-6-[4-äthyl-phenyl]-4,5-benzo-1,2-oxazin  $C_{25}H_{25}ON_3$ , Formel IV. B. Aus 4''-Dimethylamino-4'-äthyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-



triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 247) und essigsäurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (GUYOT, STAEBLING, *Bl.* [3] 33, 1157; HALLER, *Priv.-Mitt.*). — Krystalle. F: 221°.

2. 3,6-Bis-[4-amino-phenyl]-6-[3,4-dimethyl-phenyl]-4,5-benzo-1,2-oxazin  $C_{25}H_{25}ON_3$ , Formel V.

3,6-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-6-[3,4-dimethyl-phenyl]-4,5-benzo-1,2-oxazin  $C_{25}H_{25}ON_3$ , Formel VI. B. Aus 4''-Dimethylamino-3',4'-dimethyl-2-[4-di-



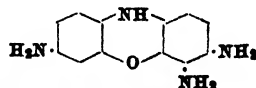
methylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 247) und essigsäurem Hydroxylamin in siedendem, mit Essigsäure versetztem Alkohol (GUYOT, STAEBLING, *Bl.* [3] 33, 1155; HALLER, *Priv.-Mitt.*). — Krystalle. F: 246°.

## C. Triamine.

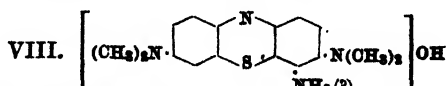
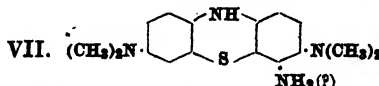
### 1. Triamine $C_{24}H_{20-12}ON_4$ .

Triamine  $C_{12}H_{12}ON_4$ .

1. 1,2,7-Triamino-phenoazin  $C_{12}H_{12}ON_4$ , s. neben-



1 (P)-Amino-2,7-bis-dimethylamino-phenathiazin, Aminoleukomethylenblau  $C_{16}H_{20}N_4S$ , Formel VII. B. Man versetzt eine essigsäure Lösung von Methylengrün (S. 399) mit Zinkstaub und leitet in die entfärbte Lösung Schwefelwasserstoff ein (GNEHM, SCHROETER, *J. pr.* [2] 73, 18, 19). — Grüngelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 143–145° (korr.). Leicht löslich in Benzol. — Oxydiert sich leicht an der Luft.



„1 (P)-Amino-2,7-bis-dimethylamino-phenasthioniumhydroxyd“, Base des Aminomethylenblaus  $C_{16}H_{20}ON_4S$ , Formel VIII<sup>1)</sup>. B. Man reduziert das Bromid der Methylengrünbase (S. 399) mit Zinkstaub und Essigsäure, oxydiert darauf mit Eisenchlorid

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

und fällt mit Kaliumbromid-Lösung die Aminobase als Bromid (GNEHM, WALDER, *J. pr.* [2] 76, 414). — Bromid  $[C_{16}H_{19}N_4S]Br + 2H_2O$ . Olivgrüne, messingglänzende Krystalle (aus kaliumbromidhaltigem Wasser). — Jodid  $[C_{16}H_{19}N_4S]I + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Violett durchscheinende Nadeln (aus Wasser).

„1 (?) - Amino - 2.7-bis-diäthylamino-phenazthioniumhydroxyd“, Base des Aminoäthylensblaus  $C_{20}H_{29}ON_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Zinkbromid-Doppelsalz  $[C_{20}H_{29}N_4S]Br + \frac{1}{2}ZnBr_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . B. Man reduziert das Zinkbromid-Doppelsalz des 1(?) - Nitro-2.7-bis-diäthylamino-phenazthioniumhydroxyds (S. 399) mit Zinkstaub und Essigsäure, oxydiert die entstandene Leukoverbindung mit Eisenchlorid und fällt mit Zinkbromid (GNEHM, SCHINDLER, *J. pr.* [2] 76, 484). Blau. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Methanol und Alkohol, sehr leicht in Essigsäure. Konz. Schwefelsäure liefert rotbraune, konz. Salzsäure gelbe Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser violett werden.

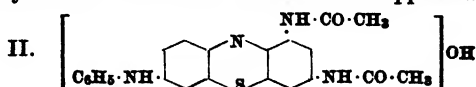
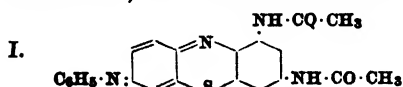
2. 2.4.7-Triamino-phenoxazin  $C_{12}H_{11}ON_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2.4.7-Trinitro-phenoxazin mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, SAAGER, *B.* 36, 483). — Hydrochlorid. Nadeln oder Warzen.

„2.4.7 - Triamino - phenazoxoniumhydroxyd“  $C_{12}H_{11}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht bei der Oxydation von salzsaurem 2.4.7-Triamino-phenoxazin mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (KEHRMANN, SAAGER, *B.* 36, 483). — Chlorid  $[C_{12}H_{11}ON_4]Cl$ . Grünschwartzes Krystallpulver (aus Wasser + etwas Salzsäure). Die Lösung in Wasser ist fuchsinrot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange gelb und wird auf Zusatz von wenig Wasser olivgrün bis fuchsinrot mit roter Fluoreszenz. — Dichromat  $[C_{12}H_{11}ON_4]_2Cr_2O_7$  (bei 110–120°). Braunvioletter Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

N - Phenyl - 5.7 - bis - acetamino - phenoxazin - (2)  $C_{22}H_{19}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Bei der Einw. von Anilin auf 2.4-Bis-acetamino-phenazoxoniumbromid in wenig Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, A. 322, 27). — Dunkelrote, schwach messingglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 273°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser violett.

„2.4 - Diamino - 7 - anilino - phenazthioniumhydroxyd“  $C_{18}H_{19}ON_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Chlorid  $[C_{18}H_{19}N_4S]Cl$  (bei 110–120°). B. Aus 7-Anilino-2.4-bis-acetamino-phenazthioniumchlorid bei längerem Kochen der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung (KEHRMANN, A. 322, 61). Metallgrüne Körnchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle blau.

N - Phenyl - 5.7 - bis - acetamino - phenthiazin - (2)  $C_{22}H_{19}O_2N_4S$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Anilino-2.4-bis-acetamino-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{22}H_{20}O_2N_4S$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Bei der Einw. von Anilinhydrochlorid auf das Eisenchlorid-Doppelsalz



des 2.4-Bis-acetamino-phenazthioniumhydroxyds oder besser beim Versetzen einer 2–3 Mol Anilinhydrochlorid enthaltenden alkoholischen Lösung von 2.4-Bis-acetamino-phenthiazin mit überschüssigem Eisenchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniumcarbonat-Lösung (KEHRMANN, A. 322, 60). — Dunkelrotbraune, messingglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 220–225°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung blau. — Chlorid  $[C_{22}H_{19}O_2N_4S]Cl$ . Metallglänzende Krystallkörner (aus Alkohol + Benzol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe.

3. Derivat eines 2.7.x-Triamino-phenoxazins  $C_{12}H_{11}ON_4$  =



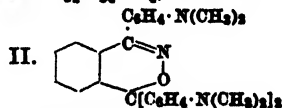
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

„2,7-Bis-dimethylamino-x-benzylamino-phenanthioniumhydroxyd“  $C_{23}H_{28}ON_4S=$   
 $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{N}{S} > C_6H_4(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4) \cdot N(CH_3)_2]OH^1$ . — Jodid  $[C_{23}H_{28}N_4S]I$ . B. Man  
 erhitzt Methylenblau mit Benzylamin und Alkohol auf 130–140°, dampft die braungelbe  
 Lösung wiederholt mit Wasser ein, kocht den Rückstand mit Alkohol und wenig Salzsäure  
 aus, engt den alkoh. Auszug stark ein und erwärmt das ausgeschiedene rohe Chlorid mit  
 Kaliumjodid-Lösung (GNEHM, KAUFER, B. 39, 1018). Violette, metallglänzende Pulver  
 (aus Amylalkohol). Löslich in Wasser und Alkohol. Die Farben der Lösungen sind denen  
 des Methylenblaus sehr ähnlich, auf Zusatz von verd. Alkalilauge tritt aber sofort Farb-  
 umschlag in Violett auf, dann Entfärbung unter Bildung eines rotvioletten Niederschlags.

## 2. Triamine $C_nH_{2n-30}ON_4$ .

3.6.6-Tris-[4-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.2-oxazin  $C_{38}H_{28}ON_4$ , Formel I.

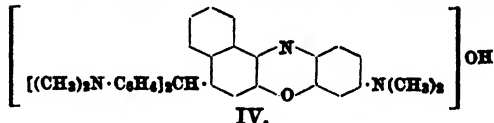
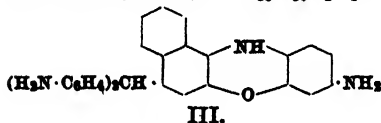
3.6.6-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-4.5-benzo-1.2-oxazin  $C_{38}H_{34}ON_4$ , Formel II.  
 B. Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung  
 von Phthalgrün oder der entsprechen-  
 den Carbinolbase (Bd. XIV, S. 245, I.  
 246) mit salzsaurem Hydroxylamin in  
 Gegenwart von Natriumacetat auf dem  
 Wasserbad (HALLER, GUYOT, C. 1903 I, 86; C. r. 187, 609; H., Priv.-Mitt.). — Nadeln.  
 F: 239–240°. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Äther.



## 3. Triamine $C_nH_{2n-34}ON_4$ .

7-Amino-2-[4,4'-diamino-benzhydryl]-3.4-benzo-phenoxazin  $C_{38}H_{34}ON_4$ ,  
 Formel III.

„7-Dimethylamino-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-3.4-benzo-phenas-  
 oxoniumhydroxyd“  $C_{38}H_{38}O_2N_6$ , Formel IV<sup>1</sup>). B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen



von Meldolablu (S. 383) mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in alkoh. Lösung (BAYER  
 & Co., D. R. P. 68381; *Frdl.* 3, 137; MÖHLAU, B. 31, 2352; M., KLOPPER, B. 32, 2157). —  
 Chlorid-hydrochlorid  $[C_{38}H_{38}ON_6]Cl + HCl$  (bei 100°). Dunkelblaues Pulver (aus Alkohol  
 + Äther). Die Lösung in Wasser ist blau, die Lösung in konz. Schwefelsäure blaugrün (M.,  
 K.). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxid in Essigsäure den Farbstoff Neuechtblau  
 (Neuindigblau) (B. & Co.; vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1028). Färbt tannierte Baum-  
 wolle blau (B. & Co.).

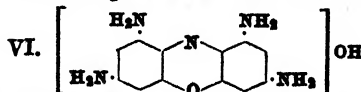
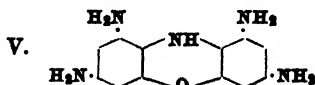
## D. Tetraamine.

Tetraamine  $C_nH_{2n-11}ON_5$ .

Tetraamine  $C_{12}H_{13}ON_4$ .

1. 2.4.5.7-Tetraamino-phenoxazin  $C_{12}H_{13}ON_4$ , Formel V.

„2.4.5.7-Tetraamino-phenasoxoniumhydroxyd“  $C_{12}H_{15}O_2N_5$ , Formel VI<sup>1</sup>). B. Das  
 Chlorid entsteht bei der Reduktion von 2.4.5.7-Tetranitro-phenoxazin mit Zinnchlorür und



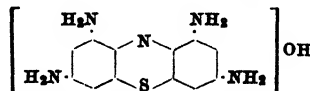
Salzsäure und Oxydation des Hydrochlorids der entstandenen Leukoverbindung mit Luft  
 (KEHRMANN, SAAGER, B. 36, 481). — Chlorid  $[C_{12}H_{13}ON_4]Cl$  (bei 100°). Grünglänzende

<sup>1</sup>) Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

Kryställchen. Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind violett. Die bräunlichrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser olivgrün-purp. rot und zeigt starke rote Fluoreszenz. Färbt tannierte Baumwolle wie Mauvein. — Dichromat  $[C_{12}H_{11}ON_4]_2Cr_2O_7$  (bei  $120^\circ$ ). Violette, krystallinische Pulver. Kaum löslich in Wasser.

„2.4.5.7-Tetraamino-phenasthioniumhydroxyd“

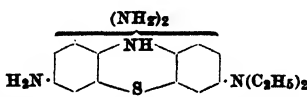
$C_{12}H_{11}ON_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das Chlorid entsteht bei der Reduktion von 2.4.5.7-Tetranitro-phenanthiazin-9-oxyd mit Zinn und Salzsäure in Alkohol und darauffolgendem Versetzen mit überschüssiger Eisenchlorid-Lösung (BARNETT, SMILES, *Soc.* 95, 1259). — Chlorid  $[C_{12}H_{11}N_4S]Cl + 2H_2O$ . Tiefblaue Blättchen. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Die Lösung in Alkohol fluoresciert rot. — Chlofoplatinat  $2[C_{12}H_{11}N_4S]Cl + PtCl_4$ . Braunes, krystallinisches Pulver.



2. 2.7.x.x-Tetraamino-phenoxazin  $C_{12}H_{11}ON_4 = (H_2N)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_3(NH_2)_2$   
oder  $H_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_3(NH_2)_2$ .

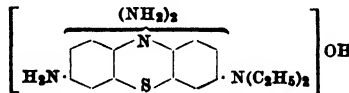
2.x.x-Triamino-7-diäthylamino-phenanthiazin

$C_{18}H_{21}N_5S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion des Nitrats der Verbindung  $C_{18}H_{21}O_2N_5S$  (S. 396) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GNEHM, *J. pr.* [2] 76, 480). — F: oberhalb  $300^\circ$ . Leicht oxydierbar. —  $C_{18}H_{21}N_5S + 2HCl + 5H_2O$ . Krystalle (aus verd. Salzsäure). Wird beim Trocknen im Vakuum krystallwasserfrei. —  $C_{18}H_{21}N_5S + 3HCl + 3CH_3 \cdot OH$ . Krystalle (aus Methanol + Salzsäure). Wird beim Trocknen im Vakuum methanolfrei.



„2.x.x-Triamino-7-diäthylamino-phenasthioniumhydroxyd“

$C_{18}H_{21}ON_5S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. — Zinkchlorid-Doppelsalz  $[C_{18}H_{21}N_5S]Cl + HCl + ZnCl_2 + \frac{1}{2}CH_3 \cdot OH$ . B. Aus dem Nitrat der Verbindung  $C_{18}H_{21}O_2N_5S$  (S. 396) durch Reduzieren mit Zinkstaub und Salzsäure in Methanol und nachfolgendes Oxydieren mit Eisenchlorid (GNEHM, *J. pr.* [2] 76, 481). Schwarze Krystalle. Löst sich in Wasser mit grünstichigblauer, in Methanol und Alkohol mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist graugrün, die Lösung in konz. Salzsäure dunkelrotbraun.

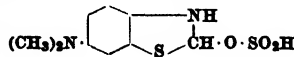


## E. Oxy-amine.

### 1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ .

Schweflige-säure-mono-[6-dimethylamino-benzthiazol-2-yl-ester]  $C_9H_{11}O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot O \cdot SO_2H$  Bd. XIII, S. 559.

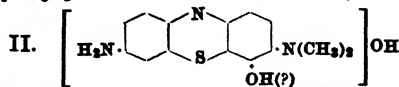
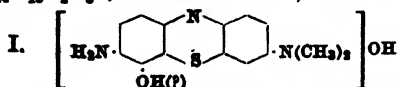


#### b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ .

##### 1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$ .

###### 1. Aminoderivat des 1-Oxy-phenoxazins $C_{12}H_9O_2N$ .

„2(oder 7)-Amino-7(oder 2)-dimethylamino-1(P)-oxy-phenasthioniumhydroxyd“  $C_{14}H_{11}O_2N_3S$ , Formel I oder II<sup>1)</sup>. — Jodid  $2[C_{14}H_{11}ON_3S]I + HI$ . B. Aus Aminomethylenblau



(S. 408) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Verkothen der Diazo-Lösung und Zusatz von Kaliumjodid (GNEHM, *J. pr.* [2] 76, 422). Rotbraune Masse. Löslich in Wasser,

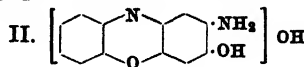
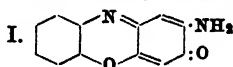
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.



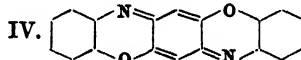
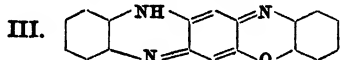
Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe und rötlicher Fluorescenz. Die blaue Farbe der wäßr. Lösung geht auf Zusatz von konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure über Graublau in Grün über, beim Verdünnen mit Wasser werden die Lösungen wieder blau. Löst sich in Salpetersäure (D: 1,4) mit trüber violettblauer Farbe; löslich in 10%iger Natronlauge. Lichtabsorption in Wasser, Alkohol und Isomylalkohol: G. — Färbt Seide und tannierte Baumwolle violett.

## 2. Aminoderivate des 2-Oxy-phenoxazins $C_{11}H_9O_2N$ (S. 115).

**3-Amino-phenoxazon-(2)**  $C_{12}H_9O_2N_3$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „3-Amino-2-öxy-phenazoniumhydroxyds“  $C_{12}H_{10}O_2N_3$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Aus 2-Amino-phenol



durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (O. FISCHER, JONAS, B. 27, 2784; F., HEPP, B. 28, 297) oder mit Chinon in heißem Alkohol (ZINCKE, HEBBRAND, A. 226, 61; vgl. F., HEPP). — Rote bis violette Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 249° (F., J.; F., HEPP), 250° (Z., HEB.). Sublimiert bei höherer Temperatur (Z., HEB.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leichter in Anilin; löslich in verd. Säuren mit tieferer Farbe (Z., HEB.). Unlöslich in kalten Alkalilauge (F., J.; vgl. a. Z., HEB.). — Einw. von salpetriger Säure: Z., HEB. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge in 2,5-Dioxy-chinon, 2-Amino-phenol und Ammoniak gespalten (DIEFOLDER, B. 35, 2820; vgl. a. Z., HEB., A. 226, 63). Liefert bei kurzem Kochen mit 50%iger Essigsäure eine Additionsverbindung mit 3-Oxy-phenoxazon-(2) (s. u.), bei langem Kochen entsteht 3-Oxy-phenoxazon-(2) (D.). Beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin auf 170–200° erhält man Triphenazin-oxazin (Formel III) (Syst. No. 4671) (F., HEPP). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-phenol auf 150–180° Triphendioxazin (Formel IV) (Syst. No. 4633) (F., J.; F., HEPP). —



Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Rot übergeht (F., J.). — Die Salze werden durch viel Wasser hydrolysiert (Z., HEB.). — Chlorid  $[C_{12}H_9O_2N_3]Cl$ . Goldgrüne Nadeln (Z., HEB.), dunkelbraune Nadeln (F., J.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Z., HEB.; F., J.). — Sulfat  $[C_{12}H_9O_2N_3]O \cdot SO_4H$ . Grünes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Z., HEB.). —  $[C_{12}H_9O_2N_3]Cl + AuCl_3$ . Bronzeglänzende Nadeln (F., J.). —  $2[C_{12}H_9O_2N_3]Cl + PtCl_4$ . Rote bis braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei Einw. von Natronlauge in 2,5-Dioxy-chinon, 2-Amino-phenol und Ammoniak.

Verbindung mit 3-Oxy-phenoxazon-(2)  $C_{12}H_9O_2N_3 + C_{11}H_9O_2N$ . B. Aus 2-Amino-phenol bei Einw. von Kaliumferricyanid in überschüssiger verdünnter Salzsäure, neben anderen Produkten (DIEFOLDER, B. 35, 2817). Aus 3-Amino-phenoxazon-(2) bei kurzem Kochen in 50%iger Essigsäure (D., B. 35, 2820). Aus 3-Amino-phenoxazon-(2) und 3-Oxy-phenoxazon-(2) in siedendem Nitrobenzol (D., B. 35, 2820). — Rote, bläulich glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei Einw. von Natronlauge in 2,5-Dioxy-chinon, 2-Amino-phenol und Ammoniak.

**3-Salicylalamino-phenoxazon-(2)**  $C_{19}H_{11}O_3N_3 = (C_{11}H_9O_2N)N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 3-Amino-phenoxazon-(2) beim Erhitzen mit überschüssigem Salicylaldehyd auf 160–180° (FISCHER, HEPP, B. 28, 298). — Goldglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Alkohol. Löslich in Benzol mit blaugrüner Fluorescenz. — Spaltet beim Kochen in Benzol + verd. Schwefelsäure Salicylaldehyd ab.

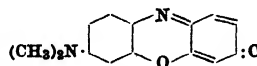
**3-Acetamino-phenoxazon-(2)**  $C_{14}H_{10}O_3N_3 = (C_{11}H_9O_2N)NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-phenol bei der Oxydation in heißer wäßriger Lösung mit Luftsauerstoff und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäureanhydrid, neben einem Acetylderivat des 3-Oxy-phenoxazins-(2) (S. 416) (KEHRMANN, B. 39, 135). Aus 3-Amino-phenoxazon-(2) (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, HEBBRAND, A. 226, 64). — Gelbbraune bis ziegelrote Nadeln oder Blätter (aus Eisessig), hellbraune Spieße (aus Nitrobenzol). F: 285° (Z., HEB.; K.), 287° (FISCHER, HEPP, B. 28, 297). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig (Z., HEB.). — Wird durch Einw. von Chromsäure in Eisessig oder von Salpetersäure zersetzt; liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

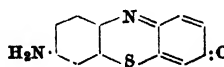
Erwärmen Oxalsäure und eine bei 275–280° schmelzende, nicht näher beschriebene Verbindung [Blättchen (aus Eisessig); löslich in Alkohol und Eisessig] (Z., HEB.). Beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure entsteht eine bräunlich blutrote Lösung, die mit Natriumnitrit unter Gasentwicklung reagiert (K.).

**3-Benzamino-phinoxazon-(2)**  $C_{15}H_{11}O_3N_2 = (C_{12}H_9O_2N)NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Amino-phinoxazon-(2) (s. o.) beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 150° (ZINCKE, HEBBRAND, A. 226, 65). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 264,5°. Löslich in heißem Eisessig und Benzol. Ist gegen heiße Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig beständig.

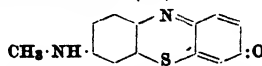
**7-Dimethylamino-phinoxazon-(2)**  $C_{14}H_{13}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* In geringer Menge aus p-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid und Resorcin in essigsaurer Lösung (MÖHLAU, B. 25, 1065). Aus 3-Dimethylamino-phenol beim Erwärmen mit 4-Nitroso-resorcin (Bd. VIII, S. 235) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (M.). Aus 3-Amino-7-dimethylamino-phinoxazon-(2) (S. 415) beim Erwärmen mit Isoamylnitrit in absol. Alkohol + konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (M., B. 25, 1064). — Schwarzbraune Krystalle (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 250° (M.). Sublimiert unterhalb des Schmelzpunktes (M.). Löslich in siedendem Wasser mit rotvioletter Farbe und braunroter Fluoreszenz, leichter löslich in Alkohol mit karmoisinroter Farbe und ziegelroter Fluoreszenz, schwer in Äther mit rosaroter Farbe und gelber Fluoreszenz, löslich in Benzol mit orangeroter Farbe und gelber Fluoreszenz; löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren mit fuchsinroter Farbe, in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (M.). — Findet in Form seines Tanninlacks unter dem Namen Nitrosoblau als Farbstoff Verwendung (Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 1023; Höchster Farb., D. R. P. 103921; C. 1899 II, 1076; Frdl. 5, 332). Färbt Seide in siedender wäßriger Lösung karmoisinrot mit ziegelroter Fluoreszenz (M.).



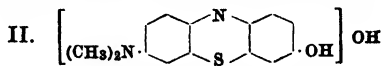
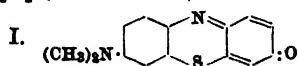
**7-Amino-phenthiazon-(2)**, Thionolin  $C_{12}H_8ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus p-Phenyldiamin und Hydrochinon beim Erhitzen mit Schwefel auf ca. 200° (VIDAL, D. R. P. 103301; C. 1899 II, 548; Frdl. 5, 440). Aus 4-Amino-phenol beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Ferrichlorid (BERNTSEN, A. 230, 202). Die Leukoverbindung entsteht aus 4-Amino-phenol und Hydrochinon oder aus 4,4'-Dioxy-diphenylamin beim Erhitzen mit Schwefel und 23%igem Ammoniak oder Phospham auf ca. 170° (Dtsch. Vidal-Farbst.-Akt.-Ges., D. R. P. 111385; C. 1900 II, 547; Frdl. 5, 441). Aus Thionin bei längerem Kochen mit viel Wasser (B., A. 230, 206) oder in geringerer Menge neben Thionol beim Kochen mit Alkalilauge (B., A. 230, 197). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Ist im durchscheinenden Licht gelbbraun, im auffallenden metallisch grünglänzend (B.). Fast unlöslich in Äther und in heißem Benzol mit gelbroter Farbe, sehr schwer löslich in Chloroform mit roter Farbe und roter Fluoreszenz, löslich in Alkohol mit purpurroter Farbe und braunroter Fluoreszenz; löslich in verd. Essigsäure mit purpurroter, in heißer verdünnter Salzsäure mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B.). Absorptionsspektrum in Alkohol, Isoamylalkohol und Wasser: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 152; s. a. ALTHAUSSE, KRÜSS, B. 23, 2067. — Liefert beim Kochen mit konz. Schwefelsäure 7-Oxy-phenthiazon-(2) (B.). — Überführung in schwarze Baumwollfarbstoffe: Dtsch. Vidal-Farbst.-Akt.-Ges., D. R. P. 111385. — Chlorid. Schwarze Nadeln. Schwer löslich (B.).



**7-Methylamino-phenthiazon-(2)**, *N*-Methyl-thionolin  $C_{11}H_{10}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus *N,N'*-Dimethylthionin (S. 392) beim Kochen mit viel Wasser (BERNTSEN, GOSKE, B. 20, 933). — Schwärzliches Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. Die alk. Lösung ist blauviolett und fluoesciert rot. — Zerfällt beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure in Methylamin und Thionol. — Färbt Seide violett.



**7-Dimethylamino-phenthiazon-(2)**, *N,N*-Dimethyl-thionolin  $C_{14}H_{12}ON_2S$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-2-oxy-phenazthioniumhydroxyds“  $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ , Formel II<sup>1)</sup>. *B.* Aus dem Zinksalz des 2-Amino-5-dimethylamino-thio-

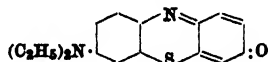


phenols beim Kochen mit Phenol und Kaliumdichromat in wäßr. Lösung (BERNTSEN, A. 251, 96). Aus *N,N*-Dimethyl-thionin bei kurzem Kochen mit Natronlauge (SCHAPOSCHNIKOW,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

**Ж. 32, 247; C. 1900 II, 342; KEHRMANN, SCH., B. 33, 3294.** Aus Methylenblau bei längerem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd (B., A. 230, 170) oder bei längerer Einw. von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur und Behandeln der Leukobase [Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol), löslich in Alkalilauge (B., A. 230, 173)] mit Luft (K., B. 39, 1406), neben 2-Amino-7-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd (S. 392) und wechselnden Mengen 2-Methylamino-7-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd (S. 393) (vgl. B., B. 39, 1808). — Kupferglänzende Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe und braunroter Fluoreszenz, in Äther und Benzol mit hellroter Farbe und rötlicher Fluoreszenz, löslich in Ligroin und Cumol mit hellroter Farbe und rötlicher Fluoreszenz, in Chloroform und Aceton mit carminroter Farbe und feuerroter Fluoreszenz, leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe und dunkelroter Fluoreszenz und in Anilin mit violetter Farbe (B., A. 230, 173; SCH.). Die konz. Lösung in Salzsäure ist schmutzig rot und geht beim Verdünnen mit Wasser über Grauviolett in Blau über, auch Zusatz von konz. Salzsäure bewirkt Blaufärbung; die Lösung in sehr verd. Salzsäure ist grauviolett und wird durch Ammoniak blau (B., A. 230, 174). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (B., A. 230, 174; SCH.). Unlöslich in Alkalilauge (B., A. 230, 173; SCH.). Absorptionsspektrum in Alkohol: B., A. 230, 175, 211. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbromat und 10%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 125—135° 1.3.6.8-Tetrabrom-7-dimethylamino-phenthiazon-(2) (s. u.) (GNEHM, KAUFLEB, B. 37, 3032). — Verwendung zur Herstellung von grünen, violetten und blauen Schwefelfarbstoffen: BASF, D. R. P. 138255, 141357, 141358, 141461, 153361; C. 1903 I, 305, 1198, 1199; 1904 II, 799; *Frdl.* 7, 517, 518, 519, 520, 521; vgl. BINZ, *Ch. I.* 29, 295. — Chlorid  $[C_{14}H_{12}ON_2S]Cl$ , Methylenviolett (vgl. *Schulz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1038). Schwarze, grünglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure, ziemlich leicht löslich in heißer Salzsäure (B., A. 230, 174). Absorptionsspektrum in Alkohol: B., A. 230, 174, 211; ALTHAUSSE, KRÜSS, B. 22, 2067; in Wasser, Alkohol und Amylalkohol: J. FORMÁNEK, EU. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 1. Teil [Berlin 1908], S. 153. Färbt Seide und Baumwolle violett (B., A. 230, 174).

**7-Diäthylamino-phenthiazon-(2), N,N-Diäthyl-thionolin  $C_{14}H_{18}ON_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.** B. Aus S-[2-Amino-5-diäthylamino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 559) und Phenol (BASF, D. R. P. 138255; C. 1903 I, 305; *Frdl.* 7, 518). — Verwendung zur Herstellung eines grünen substantiven Schwefelfarbstoffs: BASF.

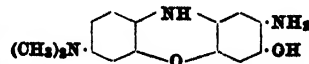


**1.3.6.8-Tetrabrom-7-dimethylamino-phenthiazon-(2), „Tetrabrom-methylenviolett“  $C_{14}H_8ON_2Br_4S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.** B. Aus Immedialreinblau (Bd. XIII, S. 501; zur Konstitution vgl. KELLER, FIEBZ-DAVID, *Helv.* 16 [1933], 588; F.-D., Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband [Berlin 1935], S. 25) beim Vermischen mit Kaliumbromat und 10%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr bei -18° und nachfolgenden Erhitzen auf 115—125° (GNEHM, KAUFLEB, B. 37, 2620). Entsteht in analoger Reaktion aus 7-Dimethylamino-phenthiazon-(2) (G., K., B. 37, 3032). — Dunkelviolette Prismen mit metallischem Oberflächenschimmer (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, etwas löslich in heißem Isoamylalkohol und Xylol, mäßig in heißem Eisessig und Anisol, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol; die Lösungen sind rotviolett (G., K., B. 37, 2620). Unlöslich in Alkalilauge (G., K., B. 37, 2622). Absorptionsspektrum in verschiedenen Lösungsmitteln: G., K., B. 37, 3033. — Wird durch Zinnchlorür und Eisessig in die (nicht näher beschriebene) Leukoverbindung verwandelt (G., K., B. 37, 2622). Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Aluminiumamalgam und Essigsäureanhydrid findet nur unvollständige Bromabspaltung statt (G., K., B. 37, 2622). — Die rotviolette Farbe der Lösung in Amylalkohol geht auf Zusatz von etwas alkoh. Kalilauge in Blau mit roter Fluoreszenz über (G., K., B. 37, 2620). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe (G., K., B. 37, 2621).



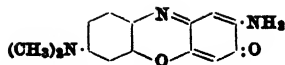
**3-Amino-7-dimethylamino-2-oxy-phenoxazin**

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-7-dimethylamino-phenoxazin-(2) bei Einw. von Reduktionsmitteln (MÖHLAU, B. 25, 1063). — Löslich in Säuren und Alkalilauge. — Ist leicht oxydierbar.

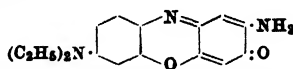


<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

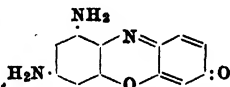
**3 - Amino - 7 - dimethylamino - phenoxazon - (2)**  $C_{14}H_{12}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus 2-Amino-5-dimethylamino-phenol durch Oxydation mit Luft in natron-alkalischer Lösung (MÖHLAU, B. 25, 1061). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 223°. Sublimiert teilweise unterhalb des Schmelzpunktes. Schwer löslich in siedendem Wasser mit blauer Farbe, in Äther mit rosaroter Farbe und gelbroter Fluoreszenz, ziemlich leicht in Alkohol mit rotvioletter Farbe und schwacher braunroter Fluoreszenz. Die Farbe der alkoh. Lösung geht auf Zusatz von etwas Salz- oder Schwefelsäure in Blau mit rötlichbrauner Fluoreszenz über. Löslich in Essigsäure mit grünlichblauer, in verd. Mineralsäuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkaliläugen. Lichtabsorption der Lösungen: *M.* — Liefert beim Erwärmen mit Isoamylnitrit in absol. Alkohol + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 7-Dimethylamino-phenoxazon-(2) (S. 413). — Färbt Seide in essigsäurem Bade blauviolett mit bräunlichroter Fluoreszenz.



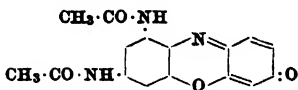
**3-Amino-7-diäthylamino-phenoxazon-(2)**  $C_{16}H_{17}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol (Bd. XIV, S. 132) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme und Oxydation des entstandenen, nicht näher beschriebenen 2-Amino-5-diäthylamino-phenols in alkal. Lösung durch Luft (MÖHLAU, B. 25, 1066). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). *F*: 211°. Sublimiert schon von 200°. Schwer löslich in siedendem Wasser mit violettblauer Farbe, in Äther mit rosaroter Farbe und gelbroter Fluoreszenz. Löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe und schwach braunroter Fluoreszenz; auf Zusatz von Säuren wird die Lösung blau mit tief rötlichbrauner Fluoreszenz. Löslich in Essigsäure mit blauer, in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren mit bräunlich-roter und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Färbt Seide im essigsäuren Bade violettblau mit bräunlichroter Fluoreszenz.



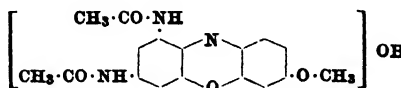
**5,7-Diamino-phenoxazon-(2)**  $C_{14}H_8O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus 5,7-Bis-acetamino-phenoxazon-(2) (s. u.) beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, A. 322, 30). — Metallisch grünlänzende Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol mit blauer Farbe; bei Zusatz von Säuren wird die blaue Lösung gelbbraun. — Sulfat. Braunes Krystallpulver. Unlöslich in verd. Schwefelsäure.



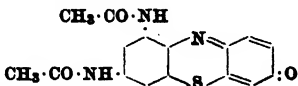
**5,7 - Bis - acetamino - phenoxazon - (2)**  $C_{16}H_{12}O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus 2,4-Bis-acetamino-phenoxazin bei längerer Einw. von überschüssiger Ferrichlorid-Lösung bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, A. 322, 27). — Dunkelbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe. Unlöslich in Alkaliläugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Purpur in Orange gelb übergeht.



„5,7 - Bis - acetamino - 2 - methoxy - phen - azoxoniumhydroxyd“  $C_{17}H_{11}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 5,7-Bis-acetamino-phenoxazon-(2) bei Einw. von Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150–160° (KEHRMANN, A. 322, 28). — Das methylschwefelsaure Salz liefert beim Kochen mit Wasser wieder 5,7-Bis-acetamino-phenoxazon-(2) zurück; beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol entsteht N-Phenyl-5,7-bis-acetamino-phenoxazin-(2) (S. 409). — Methylschwefelsaures Salz. Rotbraunes, krystallinisches Pulver. Löslich in kaltem Wasser mit fuchsinroter Farbe.



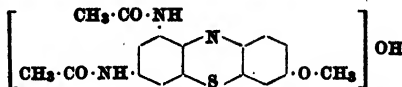
**5,7 - Bis - acetamino - phenthiazon - (2)**  $C_{16}H_{13}O_2N_3S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus dem Ferrichlorid-Doppelsalz des 2,4-Bis-acetamino-phenazthioniumchlorids (S. 389) bei längerer Einw. von Ferrichlorid-Lösung (KEHRMANN, A. 322, 59). — Dunkelbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in einem Gemisch von Alkohol + Benzol mit kirschroter Farbe, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol mit blutroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Violettrose übergeht. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht näher beschriebenes 5,7-Diamino-phenthiazon-(2) [metallisch grünlänzende Nadeln; leicht löslich in siedendem Wasser mit blauvioletter, in Alkohol mit blauer Farbe].



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

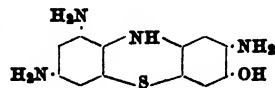
Addiert Dimethylsulfat unter Bildung des methylschwefelsauren Salzes des 5.7-Bis-acetamino-2-methoxy-phenazthioniumhydroxyds (s. u.).

„5.7-Bis-acetamino-2-methoxy-phenazthioniumhydroxyd“  $C_{17}H_{17}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 5.7-Bis-acetamino-phenthiazon-(2) (S. 415) bei Einw. von Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° (KEHRMANN, A. 322, 63). — Das methylschwefelsaure Salz gibt bei längerem Aufbewahren in wäsr. Lösung, rasch beim Kochen wieder 5.7-Bis-acetamino-phenthiazon-(2); beim Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht 7-Anilino-2.4-bis-acetamino-phenazthioniumhydroxyd (S. 409). — Dichromat  $[C_{17}H_{14}O_4N_2S]_2Cr_2O_7$  (bei 110–120°). Braunroter Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — Methylschwefelsaures Salz. Dunkelbraunes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe.



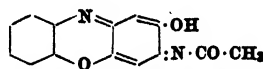
3.5.7-Triamino-2-oxy-phenthiasin  $C_{12}H_{12}ON_4S$ , s.

nebenstehende Formel. B. Aus 2.4-Diamino-phenol beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid in wäsr. Lösung unter Vermeidung eines Überschusses an Sulfid (AGFA, D. R. P. 117921; C. 1901 I, 485; *Frdl.* 6, 743). — Gelbliche Blättchen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalilaugen und Natriumsulfid-Lösung. — Wird durch Oxydationsmittel leicht in die entsprechende Farbbase übergeführt, die mit Säuren violette, mit Alkalilaugen blaue Salze bildet. — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: AGFA.



### 3. Aminoderivat des 3-Oxy-phenoxazins $C_{14}H_{10}O_2N_2$ .

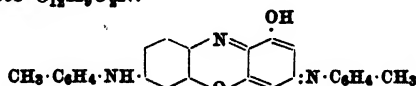
N-Acetyl-3-oxy-phenoxasim-(2)  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 2-Amino-phenol bei der Oxydation in heißer wägriger Lösung mit Luft und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäureanhydrid, neben 3-Acetamino-phenoxazon-(2) (S. 412) (KEHRMANN, B. 39, 135). — Rotbraune Blätter. F: 275°. Beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure entsteht eine bräunlich blutrote Lösung, die mit Natriumnitrit eine Verbindung  $C_{14}H_9O_2N_3$  liefert.



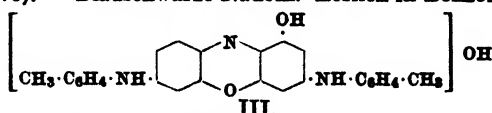
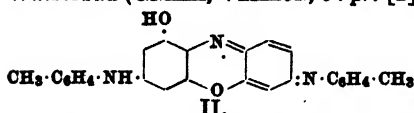
Verbindung  $C_{14}H_9O_2N_3$ . B. Aus der obenstehenden Verbindung beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure und nachfolgendem Behandeln mit Natriumnitrit (KEHRMANN, B. 39, 136). — Gelblichrote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Verpufft bei 175°.

### 4. Aminoderivat des 4-Oxy-phenoxazins $C_{14}H_{10}O_2N_2$ .

N-p-Tolyl-7-p-toluidino-4 (bzw. 5)-oxy-phenoxasim-(2)  $C_{24}H_{22}O_2N_2$ , Formel I bzw. II<sup>1)</sup> und Salze des „2.7-Di-p-toluidino-4-oxy-phenazoxoniumhydroxyds“



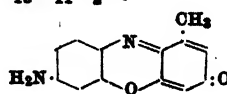
$C_{24}H_{22}O_2N_2$ , Formel III<sup>1)</sup>. B. Aus 4'-Nitroso-3'-oxy-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 917) und 3'-Oxy-4-methyl-diphenylamin beim Erwärmen in alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GNEHM, VAILLON, J. pr. [2] 65, 71). — Blauschwarze Nadeln. Löslich in Benzol



und Äther mit blauschichtig roter, in Alkohol mit blauer, in Eisessig mit blaugrüner Farbe, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und verd. Alkalilaugen, löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit blauer, in alkoh. Kalilauge mit blavioletter Farbe. — Sulfat  $[C_{24}H_{22}O_2N_2]O \cdot SO_3H$ . Dunkelblaues Pulver.

### 2. Aminoderivate des 2-Oxy-4-methyl-phenoxazins $C_{13}H_{11}O_2N_2$ .

7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2), Orcirufamin  $C_{13}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus Orcin beim Kochen mit Chinondichloridiimid (NIETZKI, MAECKLER, B. 23, 724) oder mit p-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) (O. FISCHER, A. 266, 155) in alkoh.



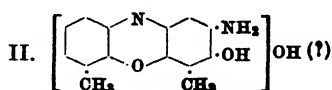
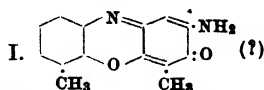
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

Lösung. — Braune Nadeln mit grünem Metallglanz. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe und orangegelber Fluoreszenz (N., M.). Unlöslich in Alkalilaugen (N., M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht (N., M.). — Überführung in Azofarbstoffe durch Diazotieren und Kuppeln mit Naphthol-sulfonsäuren: N., M. — Über Chlorid und Sulfat vgl. N., M.

7-Acetamino-4-methyl-phenoxazon-(2)  $C_{15}H_{15}O_3N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4O_2N)NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, MÄCKLER, B. 23, 725). — Braune Nadeln (aus Anilin). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Anilin.

### 3. Aminoderivate des 2-Oxy-1,8-dimethyl-phenoxazins $C_{14}H_{13}O_2N$ .

3-Amino-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2) (?)  $C_{14}H_{13}O_2N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „3-Amino-2-oxy-1,8-dimethyl-phenazoxoniumhydroxyds“ (?)  $C_{14}H_{14}O_3N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>.



a) Präparat von Kehrman. B. Aus 6-Amino-o-kresol bei der Oxydation mit Luft in Ammoniumcarbonat-Lösung (KEHRMAN, B. 39, 136). — Violettgänzende, rote Schuppen (aus Alkohol + Benzol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Äther. Unlöslich in Alkalilaugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Bräunlichrot übergeht; beim Versetzen der schwefelsauren Lösung mit salpetriger Säure entsteht ein orangefarbener Niederschlag. — Chlorid  $[C_{14}H_{13}O_2N_2]Cl$ . Braunschwarze Nadeln.

b) Präparat von Zincke, Hebebrand. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, B. 28, 297. — B. Aus 6-Amino-o-kresol und Chinon in siedendem Alkohol (ZINCKE, HEBERBRAND, A. 226, 73). — Rote Krystalle. F: 283—285° (Z., H.). Fast unlöslich in Alkohol (Z., H.). — Chlorid. Grüne Nadeln (Z., H.).

### c) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ .

4-Amino-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Nitro-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol bei der Reduktion mit Zinkstaub, Methanol und Eisessig in der Wärme (WIELAND, BLOCH, A. 340, 74). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Benzol. Ist diazotierbar. — Hydrochlorid. F: 185° (Zers.). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt.

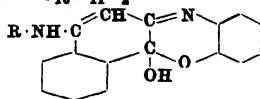
### d) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ .

#### 1. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$ .

##### 1. Aminoderivate eines Oxy-1,2-benzo-phenoxazins $C_{16}H_{11}O_2N$ .

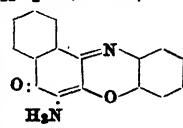
Pseudobase  $C_{16}H_{11}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H), s. S. 381.

Pseudobase  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = CO·CH<sub>3</sub>), s. S. 381.



##### 2. Aminoderivate des 2-Oxy-3,4-benzo-phenoxazins $C_{16}H_{11}O_2N$ (S. 121).

1-Amino-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 1-Nitro-3,4-benzo-phenoxazon-(2) beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Oxydieren der entstandenen Leukoverbindung mit Luft in natronalkalischer Lösung (KEHRMAN, GAUHE, B. 30, 2136; vgl. K., BARCHE, B. 33, 3069). Aus 1-Acetamino-3,4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 418) beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., B.). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 211—212° (K., G.; K., B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Alkohol + Benzol mit violetter Farbe; leicht löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren mit gelblichgrüner

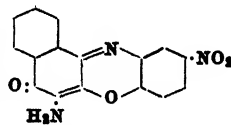


<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

Farbe, unlöslich in verd. Alkalilauge (K., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün in Gelblichgrün übergeht (K., G.; K., B.).

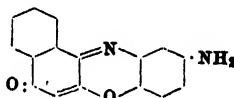
**1-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_{11}O_2N_2 = (C_6H_5O_2N)NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) beim Erwärmen mit 2-Amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3068). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 310°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und schwacher grünlicher Fluoreszenz, leichter in siedender Essigsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbraunroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser über Orange in Gelblichgrün übergeht.

**6-Nitro-1-acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_{10}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 6-Nitro-1-acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (s. u.) bei kurzem Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3070). — Schwarze Blättchen (aus Eisessig). F: 288°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig mit bordeauxroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Smaragdgrün übergeht; bei weiterem Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Verbindung wieder in schwarzen Flocken aus.

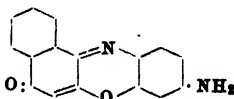


**6-Nitro-1-acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_{11}O_2N_3 = (O_2N \cdot C_6H_5O_2N)NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) beim Erwärmen mit 4-Nitro-2-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3069). — Hellrotbraune Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig mit orangegelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel-orangeroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Grün übergeht.

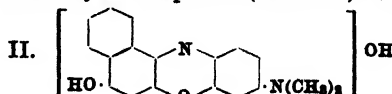
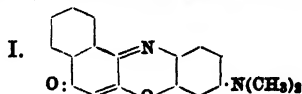
**6-Amino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 6-Nitro-3.4-benzo-phenoxazon-(2) beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Oxydieren der entstandenen, nicht näher beschriebenen Leukoverbindung mit Luft in natronalkalischer Lösung (KEHRMANN, GAUHE, B. 30, 2132). — Metallisch glänzende, schwarzviolette Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 255–256°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol mit rotvioletter Farbe. Löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe, unlöslich in Alkalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig braunroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Orangerot in Gelb umschlägt.



**7-Amino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{15}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 7-Nitro-3.4-benzo-phenoxazon-(2) beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Oxydieren der entstandenen Leukoverbindung mit Luft in alkal. Lösung (KEHRMANN, GAUHE, B. 30, 2135). Aus 7-Amino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (S. 383) beim Kochen in Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure bei Luftzutritt und nachfolgenden Neutralisieren mit Ammoniak (K., B. 40, 2074). Aus 7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., B. 40, 2078). — Metallisch glänzende, grüne Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Zersetzt sich gegen 280° (K., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, besser in einem Gemisch von Alkohol + Benzol mit eosinroter Farbe und zinnoberroter Fluoreszenz; leicht löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren mit bläuvioletter Farbe und purpurroter Fluoreszenz, unlöslich in Alkalilauge (K., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violettblau übergeht (K., G.). Fluoresciert in Alkohol feuerrot, in Eisessiger orangerot, in Äther orangegelb und in Benzol grünlichgelb; Mol.-Refr. dieser Lösungen: K., Arch. Sci. phys. nat. Genève [4] 10, 84, 291; Ch. Z. 24, 569; B. 37, 3582.



**7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-2-oxy-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Aus salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol (Bd. XIV, S. 131) beim



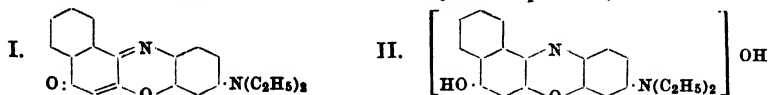
Kochen mit  $\alpha$ -Naphthol in Eisessig (MÖHLAU, UELMANN, A. 269, 124). Aus 7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (S. 383), 2.7-Bis-dimethylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (S. 404) oder 7-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-anilino]-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (S. 406) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Gegenwart von Xylol

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.



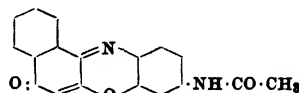
auf dem Wasserbad (THORPE, *Soc.* 91, 333, 335). — Bräunlichrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Pyridin oder Xylol). F: 244° (M., U.; TH.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Benzol mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz, in Äther und Schwefelkohlenstoff mit roter Farbe und gelber Fluorescenz, leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und Pyridin mit kirschroter Farbe und zinnoberroter Fluorescenz (M., U.). Absorptionsspektrum in Lösung: M., U., A. 289, 129. — Chlorid  $[C_{18}H_{15}O_2N_2]Cl$ . Dunkelblaue Nadeln mit Metallglanz. Wird durch Wasser rasch zersetzt (M., U.; TH.).

**7-Diäthylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{20}H_{23}O_2N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Diäthylamino-2-oxy-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{20}H_{25}O_3N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Aus salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol (Bd. XIV, S. 132) beim

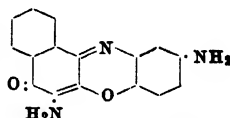


Kochen mit  $\alpha$ -Naphthol in Eisessig (MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 126). Aus 2-Amino-7-diäthylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumsulfat (S. 404) oder aus 7-Diäthylamino-2-benzylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (S. 405) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure bezw. verd. Salzsäure in Gegenwart von Xylol auf dem Wasserbad (THORPE, *Soc.* 91, 331). — Braunrote Säulen oder braune Blättchen mit grünem Metallglanz (aus Pyridin oder Xylol). F: 205° (M., U.; TH.). Löslich in konz. Salzsäure mit gelbbrauner, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Absorptionsspektrum in Lösung: M., U., A. 289, 129. — Chlorid  $[C_{20}H_{25}O_3N_2]Cl$ . Dunkelblaue Krystalle (TH.).

**7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{18}H_{17}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 7-Acetamino-3.4-benzo-phenoxazin bei der Oxydation mit überschüssigem Ferrichlorid in Alkohol (KEHRMANN, B. 40, 2077). — Metallisch glänzende, dunkelbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol mit gelb-roter Farbe.



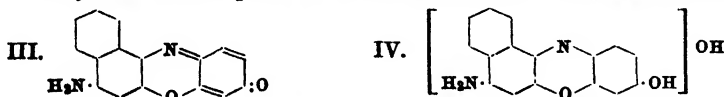
**1.6-Diamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{16}H_{11}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 6-Nitro-1-amino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) beim Behandeln mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure und Oxydieren der entstandenen, nicht näher beschriebenen Leukoverbindung mit Luft in natronalkalischer Lösung (KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3070). — Kupferglänzende, dunkelvioletten Nadeln (aus Alkohol). F: 308°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkaliläugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Smaragdgrün, beim Neutralisieren in Violettrot übergeht.



**1.6-Bis-acetamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)**  $C_{20}H_{19}O_4N_3$  ( $=C_{16}H_9O_2N_3(NH.CO.CH_3)_2$ ). B. Aus 1.6-Diamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3070). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig mit gelblich-roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Grün übergeht.

### 3. Aminoderivate des 7-Oxy-3.4-benzo-phenoxazins $C_{16}H_{11}O_2N$ (S. 122).

**2-Amino-3.4-benzo-phenoxazon-(7)**  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , Formel III<sup>1)</sup> und Salze des „2-Amino-7-oxy-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{16}H_{11}O_3N_2$ , Formel IV<sup>1)</sup>.



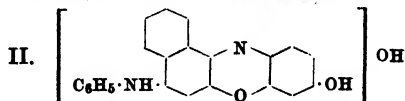
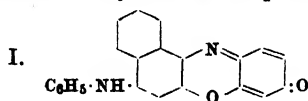
B. Aus  $\alpha$ -Naphthylamin und 4-Nitroso-resorcin beim Schütteln in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, DE GOTTEAU, B. 36, 2575). Aus 3.4-Benzo-phenoxazon-(7) (S. 122) beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol, neben geringen Mengen 7-Oxy-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 133) (O. FISCHER, HEPP, B. 36, 1812; vgl. K., DE G.). — Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure mit Natriumacetat oder Ammoniak gefällt); die Nadeln sind im auffallenden Licht grün, im durchscheinenden bläulich. Sehr

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.



schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (F., H.). Löslich in saurer alkoholischer Lösung mit gelblich eosinroter Farbe und leuchtend hellroter Fluoreszenz; auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak wird die Lösung dunkelblau mit carminroter Fluoreszenz (K., DE G.). Unlöslich in wäbr. Alkalilaugen, löslich in wäbrig-alkoholischen Alkalilaugen mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz (F., H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und roter Fluoreszenz; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe über Fuchsinrot in Orangerot über (F., H.; K., DE G.). — Chlorid  $[C_{16}H_{11}O_2N_2]Cl$ . Stahlblaue Prismen. Schwer löslich. Spaltet in wäbr. Lösung die Base ab (F., H.). — Sulfat. Orangerote Nadeln (K., DE G.). — Chloroplatinat. Metallisch grünglänzende Prismen (aus verd. Alkohol) (F., H.).

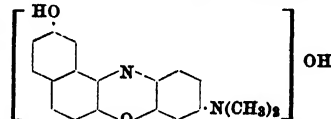
**2-Anilino-3,4-benzo-phenoxazon-(7)**  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „2-Anilino-7-oxy-3,4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>.



B. Aus 3,4-Benzo-phenoxazon-(7) (S. 122) beim Kochen mit Anilin und Anilinhydrochlorid in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, B. 36, 1809). — Grünglänzende Prismen (aus Pyridin + Wasser). Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in Alkohol mit roter Farbe. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Methanol, leichter in Aceton und Chloroform, sehr leicht in heißem Pyridin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. — Die Salze lösen sich in Alkohol und Eisessig mit blauvioletter Farbe.

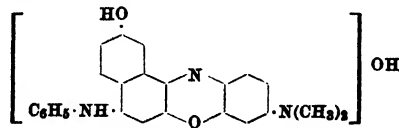
#### 4. Aminoderivate des 4'-Oxy-[benzo-1'.2':3,4-phenoxazins] $C_{16}H_{11}O_2N_2$ .

„7-Dimethylamino-4'-oxy-[benzo-1'.2':3,4-phenazoxoniumhydroxyd]“<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>, Base des Muscarins<sup>3)</sup>  $C_{16}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Chlorid entsteht aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin beim Erwärmen mit 2,7-Dioxy-naphthalin in Alkohol auf dem Wasserbad (DURAND, HUGUENIN & Co., zitiert bei NIETZKI, BOSSI, B. 25, 3002). — Violetter Niederschlag (N., B.). Löslich in Natronlauge und Kalilauge mit braungelber Farbe (N., B.).



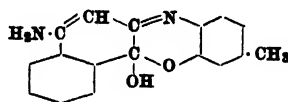
Chlorid  $[C_{16}H_{16}O_2N_2]Cl$ , Muscarin (vgl. Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 1031). Violette Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (N., B.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol: J. FORMÁNEK, EV. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., 2. Teil [Berlin 1911], S. 150. Liefert mit Anilin 7-Dimethylamino-2-anilino-4'-oxy-[benzo-1'.2':3,4-phenazoxoniumhydroxyd] (s. u.) (N., B.); beim Erhitzen mit Anilin auf 90–130° erhält man außerdem einen grünen und einen blaugrauen Farbstoff (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 79122; Frdl. 4, 493). Beim Erwärmen mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in absol. Alkohol erhält man 7-Dimethylamino-4'-oxy-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydrol]-[benzo-1'.2':3,4-phenazoxoniumchlorid] (S. 421) (MÖHLAU, KLOPFER, B. 32, 2158). Muscarin färbt tannierte Baumwolle blau (N., B.).

„7-Dimethylamino-2-anilino-4'-oxy-[benzo-1'.2':3,4-phenazoxoniumhydroxyd]“  $C_{24}H_{21}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus 7-Dimethylamino-4'-oxy-[benzo-1'.2':3,4-phenazoxoniumchlorid] und Anilin (NIETZKI, BOSSI, B. 25, 3004; vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 79122; Frdl. 4, 493; Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 1032). — Die Base (oder Anhydrobase?) bildet braune Nadeln. Die Lösungen sind rot. — Chlorid  $[C_{24}H_{20}O_2N_2]Cl$ . Grüne Nadeln, Löslich in heißem Alkohol mit grünlichblauer Farbe.



#### 2. Aminoderivat eines Oxy-7-methyl-1,2-benzo-phenoxazins $C_{17}H_{13}O_2N_2$ .

Pseudobase  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel, s. S. 384.



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

<sup>3)</sup> Der Name „Muscarin“ ist von der blauen Blüte der Traubenhyazinthe (Muscari botryoides) hergeleitet (NIETZKI, BOSSI, B. 25, 3003 Anm.).

e) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-25}O_2N$ .

**2-Äthoxy-6,6-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4,5-benzo-1,3-oxazin**  $C_{26}H_{29}O_2N_3 =$   
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{array}$  B. Aus 4',4''-Bis-dimethylamino-2-carbäthoxyamino-triphenylmethan beim Behandeln mit Braunstein und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2785). Aus 4',4''-Bis-dimethylamino-2-carbäthoxyamino-triphenylcarbinol-äthyläther beim Aufkochen in essigsaurer Lösung (B., V.). — Tafeln (aus Äther). F: 172—174° (Zers.). Löslich in kalter Essigsäure mit grüner Farbe. — Liefert bei der Reduktion 4',4''-Bis-dimethylamino-2-carbäthoxyamino-triphenylmethan. Gibt beim Erwärmen in Alkohol 4',4''-Bis-dimethylamino-2-carbäthoxyamino-triphenylcarbinol-äthyläther.

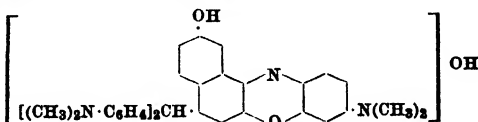
f) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-33}O_2N$ .

**6-[4-Methoxy-phenyl]-3,6-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4,5-benzo-1,2-oxazin**  
 $C_{31}H_{31}O_2N_3 = C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} [C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3] [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot O \\ \diagdown \end{array}$  So formuliert auf Grund einer Priv.-Mitt. von HALLER; vgl. a. GUYOT, H., *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — B. Aus 4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 281) und Hydroxylamin (GUYOT, STAEHLING, *C. r.* **136**, 212; *Bl.* [3] **33**, 1158). — F: 203° (unkorr.) (G., St.). Löslich in Benzol und heißem Alkohol.

**6-[4-Äthoxy-phenyl]-3,6-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4,5-benzo-1,2-oxazin**  
 $C_{33}H_{33}O_2N_3 = C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} [C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5] [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot O \\ \diagdown \end{array}$  So formuliert auf Grund einer Priv.-Mitt. von HALLER; vgl. a. GUYOT, H., *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — B. Aus 4''-Dimethylamino-4'-äthoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 281) und Hydroxylamin (GUYOT, STAEHLING, *C. r.* **136**, 213; *Bl.* [3] **33**, 1160). — Nadeln (aus Benzol). F: 208° (unkorr.) (G., St.).

g) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-37}O_2N$ .

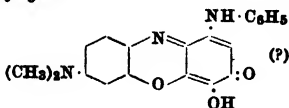
**„7-Dimethylamino-4'-oxy-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-[benzo-1',2':3,4-phenazoxoniumhydroxyd]“**  
 $C_{35}H_{39}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>). B. Das Chlorid entsteht aus 7-Dimethylamino-4'-oxy-[benzo-1',2':3,4-phenazoxoniumchlorid] (S. 420) beim Erwärmen mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (MÖHLAU, KLOPPER, *B.* **32**, 2158). — Dunkelblaue Flocken. — Chlorid  $[C_{35}H_{39}O_2N_4]Cl$ . Dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver. Löslich in Wasser mit blauer, in Eisessig mit kornblumenblauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.



## 2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-15}O_3N$ .1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen  $C_{12}H_9O_3N$ .1. *Aminoderivat des 1,2-Dioxy-phenoxazins*  $C_{11}H_9O_3N$ .

**7-Dimethylamino-4-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2) (P)**  
 $C_{20}H_{17}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>2)</sup>. B. Beim Kochen von Gallocyanin (S. 438) mit Anilin (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1741; NIETZKI, BOSSI, *B.* **25**, 2995; vgl. a. GRANDMOUGIN, BODMER, *B.* **41**, 606). — Grüne Nadeln.

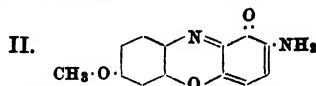
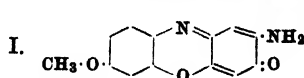


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

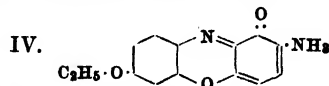
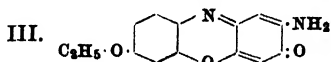
2. **Aminoderivate des 2,7-Dioxy-phenoxazins**  $C_{11}H_9O_2N$  oder des 2,5-Dioxy-phenoxazins  $C_{11}H_9O_2N$  (S. 127).

8-Amino-7-methoxy-phenoxazon-(2 oder 4)  $C_{13}H_{10}O_2N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> oder II<sup>1)</sup>. B. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von 4-Amino-resorcin-1-methyläther in Kalilauge

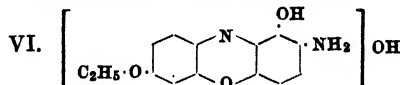
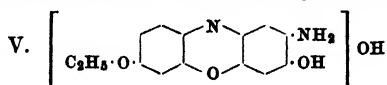


(HENRICH, RHODIUS, *B.* 35, 1482; vgl. H., SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 329). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzol). F: 300—302° (unkorr.; Zers.) (H., R.). Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Essigester, schwer in heißem Benzol und Eisessig (H., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (H., R.).

8-Amino-7-äthoxy-phenoxazon-(2 oder 4)  $C_{14}H_{11}O_2N_2$ , Formel III<sup>1)</sup> oder IV<sup>1)</sup> und Salze des entsprechenden „Amino-oxy-äthoxy-phenazoxoniumhydroxyds“

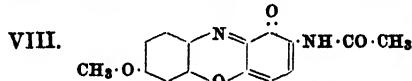
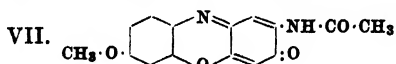


$C_{14}H_{14}O_4N_2$ , Formel V<sup>1)</sup> oder VI<sup>1)</sup>. B. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von 4-Amino-resorcin-1-äthyläther in Natronlauge (HENRICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 329). — Rote



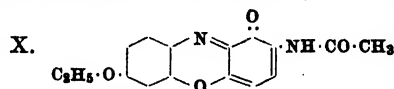
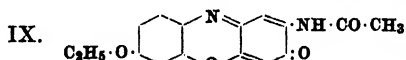
Krystalle (aus Benzol). F: 280° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, etwas leichter in heißem Benzol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. — Chlorid  $[C_{14}H_{13}O_3N_2]Cl$ . Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in HCl und die freie Base.

3-Acetamino-7-methoxy-phenoxazon-(2 oder 4)  $C_{13}H_{12}O_2N_2$ , Formel VII<sup>1)</sup> oder VIII<sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von 3-Amino-7-methoxy-phenoxazon-(2 oder 4) mit Acetanhydrid



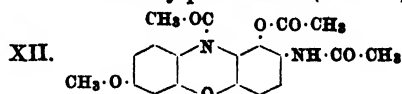
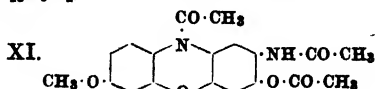
(HENRICH, RHODIUS, *B.* 35, 1483). — Rote Nadeln (aus Acetanhydrid + Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Essigester, Benzol und kaltem Eisessig.

3-Acetamino-7-äthoxy-phenoxazon-(2 oder 4)  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , Formel IX<sup>1)</sup> oder X<sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von 3-Amino-7-äthoxy-phenoxazon-(2 oder 4) mit Acetanhydrid (HEN-



RICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 330). — Krystalle (aus Acetanhydrid + Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, leichter in heißem Eisessig.

10-Acetyl-3(oder 6)-acetamino-7(oder 2)-methoxy-2(oder 5)-acetoxy-phenoxazin  $C_{19}H_{18}O_6N_2$ , Formel XI oder XII. B. Aus 3-Amino-7-methoxy-phenoxazon-(2 oder 4) bei



der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgendem Kochen mit Acetanhydrid (HENRICH, RHODIUS, *B.* 35, 1483). — Krystalle (aus Xylol).

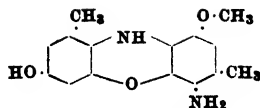
2. **Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen**  $C_{14}H_{13}O_2N$ .

1. **Aminoderivate des 4,7-Dioxy-2,5-dimethyl-phenoxazins**  $C_{14}H_{13}O_2N$  (vgl. a. No. 2).

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

**1-Amino-7-oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazin**

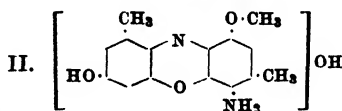
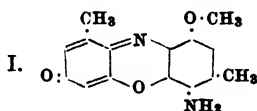
$C_{15}H_{15}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Amino-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazon-(7) (s. u.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (HENRICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 367, 371). — Die freie Base, aus der wäßr. Suspension des salzsauren Salzes durch Alkali ausgeschieden, ist sehr unbeständig und geht beim Aufbewahren bald wieder in 1-Amino-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazon-(7) über. —  $C_{15}H_{15}O_3N_3 + 2HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



Diacetylderivat  $C_{19}H_{21}O_5N_3 = C_{15}H_{15}O_3N_3(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 1-Amino-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazon-(7) beim Behandeln mit Zinkstaub, Eisessig und anschließend mit Acetanhydrid (HENRICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 367, 373). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 211—212°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, beim Schütteln der Lösung schlägt die Farbe in Blaugrün um.

Triacetylderivat  $C_{21}H_{23}O_6N_3 = C_{15}H_{15}O_3N_3(CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem 1-Amino-7-oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazin mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (HENRICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 372). — Krystalle (aus Benzol). F: 166—167°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig.

**1-Amino-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazon-(7)**  $C_{15}H_{14}O_3N_3$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „1-Amino-7-oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-phenazoxoniumhydroxyds“  $C_{15}H_{14}O_4N_3$ , Formel II<sup>1)</sup>. *B.* Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von 2-Amino-3-oxy-



5-methoxy-1-methyl-benzol in Kalilauge (HENRICH, *B.* 30, 1107; H., SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 367). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 256—260° (unkorr.) (H., SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Essigester (H., SCH.), fast unlöslich in Petroläther (H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in verd. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure ist orangegelb (H., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1-Amino-7-oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazin (H., SCH.). Beim Erhitzen mit Brom in Eisessig auf 100° entsteht eine Verbindung  $C_{15}H_{12}O_3N_3Br$  [Krystalle (aus 50%iger Essigsäure); F: 212°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff] (H., SCH.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit alkoh. Alkali unter Dunkelbraunfärbung (H., SCH.). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung eine intensiv blaue Lösung, aus der sich nach einiger Zeit bräunlichrote Flocken ausscheiden (H.; H., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 210—220° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° neben anderen Produkten Methylchlorid und eine Verbindung  $C_{14}H_{13}O_3N_3$  [Krystalle (aus Nitrobenzol); die ammoniakalische Lösung ist violett] (H., SCH.). — Chlorid  $[C_{15}H_{14}O_3N_3]Cl$ . Grüne Blättchen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leichter löslich in Essigester (H., SCH.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in seine Komponenten. — Chlorid-hydrochlorid. Hellrote Blättchen. Geht schon beim Aufbewahren in das Chlorid (s. o.) über (H., SCH.). — Bromid  $[C_{15}H_{14}O_3N_3]Br$ . Grün. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in seine Komponenten (H., SCH.).

**1-Acetamino-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazon-(7)**

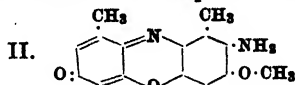
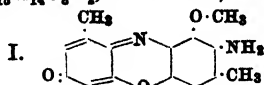
$C_{17}H_{18}O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-4-methoxy-2.5-dimethyl-phinoxazon-(7) mit Acetanhydrid (HENRICH, SCHIERENBERG, *J. pr.* [2] 70, 370). — Hellorange-farbene Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich oberhalb 265° unter Dunkelfärbung. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther, etwas leichter in heißem Benzol und Chloroform. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Abspaltung von Ammoniak.



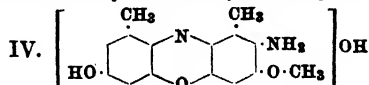
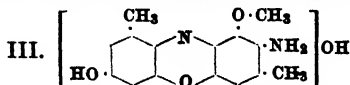
**2. Aminoderivate des 4.7-Dioxy-2.5-dimethyl-phinoxazins**  $C_{14}H_{13}O_3N$  oder des 2.7-Dioxy-4.5-dimethyl-phinoxazins  $C_{14}H_{13}O_3N$  (S. 131) (vgl. a. No. 1).

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

**3 (oder 6) - Amino - 4 (oder 7) - methoxy - 2.5 (oder 4.5) - dimethyl - phenoxazon - (7 oder 2)  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> oder II<sup>1)</sup> und Salze des entsprechenden „Amino-**

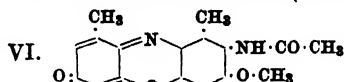
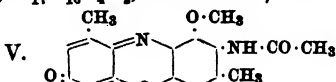


**oxy-methoxy-dimethyl-phenazoniumhydroxyds“  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ , Formel III<sup>1)</sup> oder IV<sup>1)</sup>. B. Beim Stehenlassen einer Lösung von 2-Amino-5-oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol in**



Kalilauge bei Luftzutritt (HENRICH, ROTERS, B. 41, 4211, 4213). — Rote Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 258—260° (unkorr.) unter Dunkelfärbung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Essigester, leicht in warmem Alkohol und Essigester. Die Lösungen in Säuren sind orange. — Beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) in Eisessig entsteht eine in Alkalilauge mit roter Farbe lösliche Verbindung; die Farbe der alkal. Lösung verblaßt beim Stehenlassen oder Kochen. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure unter Stickstoff-Abspaltung eine in Alkalilaugen lösliche Substanz. — Chlorid. Stahlblaue Krystalle. — Chlorid-hydrochlorid  $[C_{15}H_{14}O_2N_2]Cl + HCl$ . Goldglänzende Blättchen. Geht beim Aufbewahren an der Luft in das Chlorid (s. o.) über.

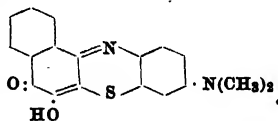
**3 (oder 6) - Acetamino - 4 (oder 7) - methoxy - 2.5 (oder 4.5) - dimethyl - phenoxazon - (7 oder 2)  $C_{17}H_{16}O_4N_2$ , Formel V<sup>1)</sup> oder VI<sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von 3 (oder 6) - Amino-**



**4 (oder 7) - methoxy - 2.5 (oder 4.5) - dimethyl - phenoxazon - (7 oder 2) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HENRICH, ROTERS, B. 41, 4214). — Rotes Pulver (aus Acetanhydrid + wenig Eisessig oder aus Isoamylacetat). F: 256°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in konz. Salzsäure mit dunkelroter Farbe.**

### b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ .

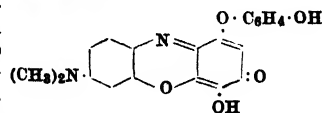
**7 - Dimethylamino - 1 - oxy - 3.4 - benzo-phenthiazon - (2)  $C_{18}H_{14}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Bei der Kondensation von 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (BAYER & Co., D. R. P. 84232; *Frdl.* 3, 1013) oder von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (B. & Co., D. R. P. 83046; *Frdl.* 3, 1012) mit p-Nitroso-dimethylanilin und Natriumthiosulfat in verd. Essigsäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 557) in Gegenwart von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 84949; *Frdl.* 3, 1016; vgl. BASF, D. R. P. 96690; *Frdl.* 4, 465). Aus Naphthochinon-(1.2) beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure in Gegenwart von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 86717; *Frdl.* 4, 456). — Rotbraune, grünglänzende Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 84949).**



## 3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

**Aminoderivate des 1.2.4-Trioxy-phenoxazins  $C_{13}H_9O_4N$ .**

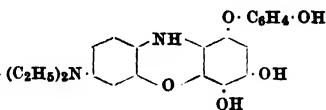
**7 - Dimethylamino-1-oxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazon - (2)  $C_{20}H_{16}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von Gallocyanin (S. 438) mit Resorcin und Salzsäure auf dem Wasserbad und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung mit Luft in alkal. Lösung (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 77452; *Frdl.* 4, 495; MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 67; C. 1902 I, 940). — Blauschwarze Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich**



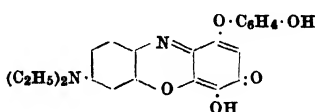
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

in Äther, Benzol und Pyridin, schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit violettblauer Farbe (M., K.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe, schwer in heißen verdünnten Mineralsäuren mit carminroter Farbe (M., K.). Die Lösung in Natronlauge ist violett (M., K.).

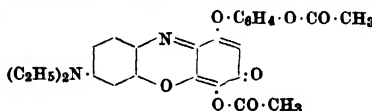
**7-Diäthylamino-1.2-dioxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazin**, Phenocyanin VS  $C_{22}H_{21}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kondensationsprodukts aus Gallussäure und p-Nitroso-diäthylanilin mit Resorcin und Salzsäure auf dem Wasserbad (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 66; C. 1902 I, 940). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241°. Löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun. — Beim Einleiten von Luft in die alkal. Lösung entsteht 7-Diäthylamino-1-oxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazon-(2).



**7-Diäthylamino-1-oxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazon-(2)**  $C_{22}H_{20}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Beim Einleiten von Luft in die Lösung von 7-Diäthylamino-1.2-dioxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazin in verd. Natronlauge (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 67; C. 1902 I, 940). — Schwarzblaue, messingglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Eisessig, leichter in Pyridin, leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkohol ist blau. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe.



**7-Diäthylamino-4-[3-acetoxy-phenoxy]-1-acetoxy-phenoxazon-(2)**  $C_{26}H_{24}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Beim Kochen von 7-Diäthylamino-1-oxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazon-(2) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 67; C. 1902 I, 940). — Braunrote Nadeln (aus Essigester). F: 250—251°. Schwer löslich in Alkohol, leichter mit gelber Farbe und roter Fluorescenz in Benzol, Äther und Essigester.



## F. Oxo-amine.

### 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ .

##### 1. Aminoderivate des Oxazolons-(4) $C_3H_3O_2N$ .

**2-Amino-thiazolon-(4)**  $C_3H_4ON_2S$  =  $\begin{matrix} \text{OC-N} \\ | \\ \text{H}_2\text{C-S-C-NH}_2 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-thiazolidin, Pseudothiohydantoin, S. 233.

**2-Methylanilino-thiazolon-(4)**  $C_{10}H_{10}ON_2S$  =  $\begin{matrix} \text{OC-N} \\ | \\ \text{H}_2\text{C-S-C-N(CH}_3\text{)}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus rohem, durch Erhitzen von Chloracetylchlorid mit Bleirhodanid in Toluol erhaltenem (nicht näher beschriebenem) Chloracetylthiocarbimid  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{CS}$  und Methylanilin in Benzol (DIXON, *Soc.* 71, 620, 629). Beim Erhitzen von N-Methyl-N-phenylthioharnstoff mit Chloressigester in Alkohol auf dem Wasserbad (D.). — Nadeln (aus Wasser). F: 129—130° (korr.). Mäßig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. — Wird beim Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser in Ammoniak, Methylanilin und Thioglykolsäure gespalten. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S} + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (Zers.).

**2-Benzylanilino-thiazolon-(4)**  $C_{18}H_{14}ON_2S$  =  $\begin{matrix} \text{OC-N} \\ | \\ \text{H}_2\text{C-S-C-N(C}_6\text{H}_5\text{)}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus rohem Chloracetylthiocarbimid und Benzylanilin (DIXON, *Soc.* 71, 631). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf N-Phenylpseudothiohydantoin (S. 235) in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (WHEELER, JOHNSON,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

*Am. Soc.* 24, 690; *Am.* 28, 128, 146). Beim Erwärmen von N-Phenyl-N-benzyl-thioharnstoff mit Chloressigester in alkoh. Lösung (WH., Jo.). — Prismen (D.) oder Tafeln (WH., Jo.) (aus Alkohol). F: 118—119° (korr.) (D.), 124—125° (WH., Jo.). Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (D.). Löslich in verd. Salzsäure (D.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Benzylanilin und 2.4-Dioxo-thiazolidin (D.). Liefert mit Benzaldehyd 2-Benzylanilino-5-benzal-thiazolon-(4) (S. 428) (WH., JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 368).

## 2. Aminoderivat des 5-Methyl-oxazolons-(4) $C_6H_5O_2N$ .

2-Methylanilino-5-methyl-thiazolon-(4)  $C_{11}H_{11}ON_2S$  =

$OC-N$   
 $CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Form. B. Man kocht eine Lösung von  $\alpha$ -Brompropionsäure-bromid in Toluol mit einem Gemisch aus Bleirhodanid und Sand und läßt auf das erhaltene, nicht näher beschriebene  $\alpha$ -Brom-propionyl-thiocarbimid  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot N \cdot CS$  Methylanilin in alkoh. Lösung unter Kühlung einwirken (DIXON, *Soc.* 71, 635). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (korr.). Leicht löslich in warmem Benzol, löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit verd. Alkalilauge Thiomilchsäure.

## 3. Aminoderivat des 4.4-Dimethyl-2-äthyl-oxazolons-(5) $C_7H_{11}O_2N$ .

4.4-Dimethyl-2-( $\alpha$ -benzamino-äthyl)-oxasolon-(5)  $C_{14}H_{19}O_2N_2$  =

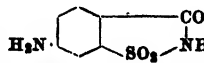
$(CH_3)_2C-N$   
 $OC \cdot O \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (MOHR, STRÖSCHEIN, *B.* 42, 2522). — Prismen. F: 116°.  $Kp_{0.5-0.5}$ : ca. 138°. — Liefert bei der Einw. von Ammoniak in Äther  $\alpha$ -[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure-amid (Bd. IX, S. 250).

## b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ .

### 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_7H_5O_2N$ .

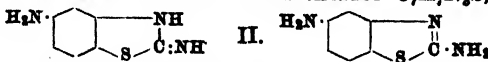
#### 1. Aminoderivat des $\alpha\beta$ -Benzisoxazolons $C_7H_5O_2N$ (S. 168).

6-Amino- $\alpha\beta$ -benzisothiazolon-1-dioxyd, [4-Amino-benzoesäure]-sulfinid, 6-Amino-saccharin  $C_7H_5O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Kaliumsalz des 6-Nitro-saccharins (S. 175) beim Behandeln mit Ammoniumsulfid (NOYES, *Am.* 8, 172). — Nadeln (aus Wasser). Schmeckt süß. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 283—285° (korr.; Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösungen fluorescieren dunkelblau. —  $KC_7H_5O_2N_2S + 8H_2O$ . Nadeln, die im Exsiccator 7  $H_2O$  verlieren und bei 140° wasserfrei werden. Sehr leicht löslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem 90%igem Alkohol, krystallisiert daraus in hygroskopischen Nadeln mit 1  $H_2O$ . —  $AgC_7H_5O_2N_2S + H_2O$ . Amorpher Niederschlag. Ist bei 160° wasserfrei. Krystallisiert aus heißem Wasser in wasserfreien Nadeln. —  $Ba(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 6H_2O$ . Nadeln, die im Exsiccator 3  $H_2O$  verlieren und bei 160° wasserfrei werden. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süß.



#### 2. Aminoderivate des Benzoxazolons $C_7H_5O_2N$ (S. 177).

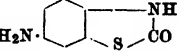
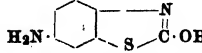
5-Amino-2-imino-benzthiasolin bezw. 2.5-Diamino-benzthiasolin  $C_7H_7N_2S$ , Formel I bezw. II. B. Bei der Reduktion von [2.4-Dinitro-phenyl]-rhodanid I. mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. A. MÜLLER, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 359; *C.* 1906 II, 1587; vgl. AUSTEN, *Am.* 11, 82, 83). — Blättchen (aus Toluol oder Benzol) (M.), Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser) (Au.). F: 175° (M.; vgl. Au.). — Das Hydrochlorid liefert beim Diazotieren mit Amylnitrit in alkoh. Lösung und Kochen des erhaltenen Diazoniumchlorids (braungelbe Krystalle) mit alkoh. Schwefelsäure Benzthiazolon-imid (S. 182) (M.). — Hydrochlorid. Löslich in Wasser und Alkohol (M.). — Sulfat. Unlöslich in Wasser und Alkohol (M.). —  $C_7H_7N_2S + 2HCl + SnCl_4$ . Nadeln (Au.).



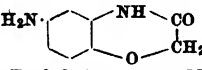
5-Acetamino-2-imino-benzthiasolin (2-Amino-5-acetamino-benzthiasolin)  $C_9H_9ON_2S$  =  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{smallmatrix} \cdot C \cdot NH$  bezw. desmotrope Form. B. Bei der Einw.

von Essigsäureanhydrid auf 5-Amino-2-imino-benzthiazolin in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (H. A. MÜLLER, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 360; C. 1906 II, 1587). — Krystalle (aus Eisessig + Petroläther). F: 259—261°.

**5 - Acetamino - 2 - acetimino - benzthiazolin (2.5 - Bis - acetamino - benzthiazol)**  
 $C_{11}H_{11}O_2N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ S \end{smallmatrix} > C:N \cdot CO \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von 5-Amino-2-imino-benzthiazolin mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (H. A. MÜLLER, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 360; C. 1906 II, 1587). — Krystalle mit  $1\frac{1}{2} CH_3 \cdot CO_2H$  (aus Eisessig). Gibt bei 150° das Krystall-Lösungsmittel ab und schmilzt bei 271°.

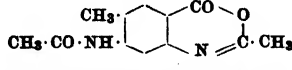
**6 - Amino - benzthiazolon** bzw. **6-Amino-2-oxy-benzthiazol**  $C_7H_7ON_2S$ , I.  II.  B. Beim Erwärmen von 6-Nitro-benzthiazolon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (JACOBSON, KWAYSSER, A. 277, 249). — Nadeln (aus Wasser). F: 222—223°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Löst sich in verd. Säuren, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt mit Eisenchlorid in schwach saurer Lösung einen blaugrünen Niederschlag. — Pikrat  $C_7H_7ON_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Goldgrüne, metallisch glänzende Tafeln (aus Wasser). F: 242°.

## 2. Aminoderivate des Phenmorpholons-(3) $C_8H_7O_2N$ (S. 190).

**6 - Amino - phenmorpholon - (3)** bzw. **6-Amino-3-oxy-[benzo-1.4-oxazin]**  $C_8H_7O_2N_2$ , Formel III bzw. IV,  IV. bzw. weitere desmotrope Form. B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-amino-phenoxyessigsäure mit Zinn und Salzsäure (HOWARD, B. 30, 2106). — Prismen. F: 255° (NEWBERT, PHILLIPS, Soc. 1928, 3047, 3049). Liefert mit Säuren beständige Salze (H.). Die Lösungen in Alkalilaugen färben sich an der Luft bald dunkel (H.). Läßt sich diazotieren (H.). Reagiert nicht mit o-Diketonen (H.).

**6 - Amino - 1 - thio - phenmorpholon - (3)** bzw. **6-Amino-3-oxy-[benzo-1.4-thiazin]**  
 $C_8H_7ON_2S = H_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ S - CH_2 \end{smallmatrix}$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N : C \cdot OH \\ S - CH_2 \end{smallmatrix}$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Bei der Reduktion von S-[2.4-Dinitro-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. VI, S. 343) mit Zinnchlorür, Zinn und konz. Salzsäure (FRIEDLAENDER, CHWALA, M. 28, 277). Man erhitzt S-[2.4-Dinitro-phenyl]-thioglykolsäure mit Eisenfeile und wenig Essigsäure auf 100°, versetzt mit Natronlauge und erwärmt das Filtrat (Natriumsalz der S-[2.4-Diamino-phenyl]-thioglykolsäure) mit überschüssiger Salzsäure (FR., CH.). — Farblose Nadeln (aus Wasser), die in feuchtem Zustand bräunlich werden. F: 222—224°. Kaum löslich in kaltem Wasser, Ligroin, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure. Gibt mit Mineralsäuren leicht lösliche Salze. — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung [Nadeln (aus Eisessig). F: 257°].

## c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ .

**5' - Acetamino - 6 - oxo - 2.4' - dimethyl - [benzo-1'2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>1)</sup>, Anhydro-[4.6-bis-acetamino-m-toluylsäure], „4-Acetamino-5-methyl-acetylanthranil“<sup>2)</sup>  $C_{15}H_{15}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4.6-Bis-acetamino-3-methyl-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, KROPPF, Am. Soc. 31, 846). — Fast farblose Nadeln  mit  $\frac{1}{2} CH_3 \cdot CO_2H$  (aus Essigsäureanhydrid). F: 166,2° (korr.) (B., K., Am. Soc. 31, 846). — Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in 4.6-Bis-acetamino-3-methyl-benzoesäure über (B., K., Am. Soc. 31, 846). Liefert beim Kochen mit verd. Ammoniak 7-Acetamino-2.6-dimethyl-chinazolon-(4) (Bd. XXV, S. 468) (B., K., Am. Soc. 31, 1074).**

<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Zur Konstitution vgl. „Benzoylanthranil“, S. 221.



### d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ .

#### 2-Benzylanilino-5-benzal-thiazolon-(4) $C_{23}H_{18}ON_2S =$

$OC-N$   
 $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen der Natriumäthylat-Additions-  
 verbindung des N-Phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin (S. 271) mit Benzylchlorid in  
 alkoh. Lösung (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 368). Bei der Kondensation von 2-Benzyl-  
 anilino-thiazolon-(4) (S. 425) mit Benzaldehyd (WH., J.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol).  
 F: 186—187°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

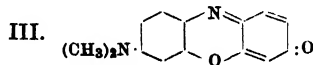
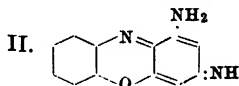
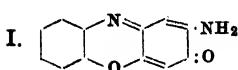
### e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ .

#### 1. Aminoderivate des Phenoxazons $C_{12}H_7O_2N$ (S. 415).

3-Amino-phenoxazon-(2)  $C_{12}H_8O_2N_2$ , Formel I, s. S. 412.

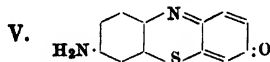
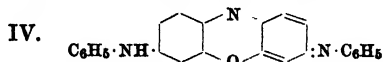
4-Amino-phenoxazim-(2)  $C_{12}H_8ON_3$ , Formel II, s. S. 388.

7-Dimethylamino-phenoxazon-(2)  $C_{14}H_{13}O_2N_2$ , Formel III, s. S. 413.



N-Phenyl-7-anilino-phenoxazim-(2)  $C_{24}H_{17}ON_3$ , Formel IV, s. S. 390.

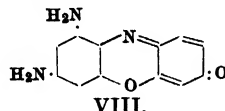
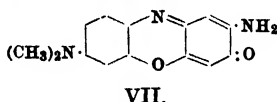
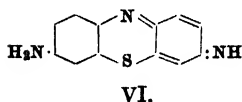
7-Amino-phenthiazon-(2), Thionolin  $C_{12}H_8ON_2S$ , Formel V, s. S. 413.



7-Amino-phenthiazim-(2), Thionin  $C_{12}H_9N_3S$ , Formel VI, s. S. 391.

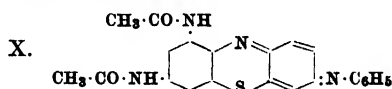
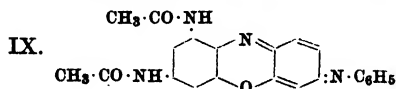
3-Amino-7-dimethylamino-phenoxazon-(2)  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , Formel VII, s. S. 415.

5,7-Diamino-phenoxazon-(2)  $C_{12}H_9O_2N_3$ , Formel VIII, s. S. 415.



N-Phenyl-5,7-bis-acetamino-phenoxazim-(2)  $C_{22}H_{18}O_3N_4$ , Formel IX, s. S. 409.

N-Phenyl-5,7-bis-acetamino-phenthiazim-(2)  $C_{22}H_{18}O_2N_4S$ , Formel X, s. S. 409.



#### 2. Aminoderivat des 4-Methyl-phenoxazons-(2)

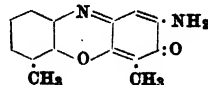
$C_{13}H_9O_2N$ .

7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2), Orcirufamin  $C_{15}H_{10}O_2N_2$ ,  s. nebenstehende Formel, s. S. 416.

#### 3. Aminoderivat des 1,8-Dimethyl-phenoxazons-(2)

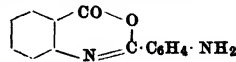
$C_{14}H_{11}O_2N$ .

3-Amino-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)  $C_{14}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel, s. S. 417.

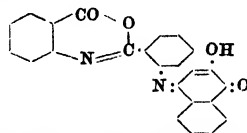


f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-19}O_2N$ .

**6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin**, **Anhydro-anthranoylanthranilsäure**, „**Anthranoylanthranil**“<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen einer Suspension von Anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 358) in wenig Benzol mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* 40, 1619; vgl. SCHR., EISLEB, *A.* 367, 129; MOHR, KÖHLER, *J. pr.* [2] 80, 539). Bei längerem Behandeln von Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure-äthylester (Bd. XIV, S. 362), N,N'-Dibenzolsulfonyl-dianthranilid (Bd. XXIV, S. 409) oder Anhydro-[benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure] (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (SCHR., EIS., *A.* 367, 130, 137). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 162° (SCHR.; SCHR., EIS.), 160–162° (M., K.), 160° (ANSCHÜTZ, BOEDEKER, *B.* 62 [1929], 828), erstarrt bei 180° (SCHR.), 185–200° (M., K.) ohne Gewichtsverlust [Bildung eines in siedender Natriumäthylat-Lösung löslichen, sonst schwer löslichen Isomeren(?)] und schmilzt erneut bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung (SCHR.; SCHR., EIS.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig (SCHR., EIS.). — Geht beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien in Anthranoyl-anthranilsäure über (SCHR.; SCHR., EIS.). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und kalter konzentrierter Schwefelsäure und Kuppeln mit Phenol in Natronlauge Benzoylanthranil-azo-phenol (S. 456) (SCHR., EIS.). Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht bei Wasserbadtemperatur 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (s. u.) (M., K.). Beim Erwärmen mit Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbad erhält man Anhydro-[benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure] (s. u.) (SCHR.; SCHR., EIS.). Gibt mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in Eisessig die Verbindung  $C_{24}H_{14}O_4N_2$  (s. u.) (SCHR., EIS.). —  $C_{14}H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Farblos. Wird schon durch Wasser hydrolysiert (SCHR.; SCHR., EIS.).



**Verbindung  $C_{24}H_{14}O_4N_2$** , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in eine Lösung von 6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin in Eisessig (SCHROETER, EISLEB, *A.* 367, 133). — Dunkelrote Krystalle (aus Chloroform).



**6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin**, **Anhydro-[acetyl-anthranoyl-anthranilsäure]**  $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von Anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 538) (MOHR, KÖHLER, *B.* 40, 997; *J. pr.* [2] 80, 537) oder Acetyl-anthranoyl-anthranilsäure (M., K., *J. pr.* [2] 80, 538) oder Anhydro-anthranoylanthranilsäure (s. o.) (M., K., *J. pr.* [2] 80, 540) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. — Bläugelbe Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 211° (M., K., *B.* 40, 997). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und siedendem Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther; 1 g löst sich in ca. 130 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol und in ca. 900 cm<sup>3</sup> siedendem Ligroin; unlöslich in wäBr. Ammoniak und in kalter 6n-Natronlauge (M., K., *J. pr.* [2] 80, 538, 539). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak Acetyl-anthranoylanthranilsäureamid (Bd. XIV, S. 360) (M., K., *B.* 40, 998; *J. pr.* [2] 80, 540).

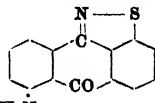
**6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin**, **Anhydro-[benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure]**  $C_{20}H_{14}O_4N_2S = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ . *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 362) oder deren Äthylester mit Thionylchlorid oder von Anhydro-anthranoylanthranilsäure (s. o.) mit Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* 40, 1620, 1621; SCHR., EISLEB, *A.* 367, 135, 161). Beim Erhitzen von Anthranil (S. 39) mit Benzolsulfochlorid (HELLER, *B.* 36, 4184; *J. pr.* [2] 77, 163; vgl. SCHR., *B.* 40, 1617, 2628; SCHR., EIS.) oder mit N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (SCHR., EIS.) auf 150°. Entsteht zuweilen neben N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid beim Erhitzen von N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure mit Phosphorpentachlorid auf 130–140° oder auf 140–160° (SCHR., EIS.). — Nadeln (aus viel Alkohol oder aus Benzol). F: 214–215,5° (SCHR., *B.* 40, 1620, 2629), 211–212° (H.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in warmem Benzol (H.; SCHR., EIS.), schwer in Äther, Ligroin (H.) und heißem Alkohol (SCHR., EIS.). Kaum löslich in kalter Natronlauge; leicht löslich in alkoh. Natronlauge und aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar (SCHR., *B.* 40, 1620; SCHR., EIS.). — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 362) (SCHR., *B.* 40, 1620, 1621, 2629; SCHR., EIS.). Beim Aufbewahren der Lösung in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht **Anhydro-anthranoylanthranilsäure** (s. o.) (SCHR., EIS.).

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. „Benzoylanthranil“, S. 221.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-21} O_2 N$ .1. Aminoderivate des 3,4(CO)-Benzoylen- $\alpha,\beta$ -benzisoxazols  $C_{14} H_7 O_2 N$ .

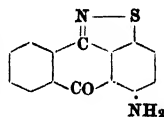
Anhydro - [5 - amino - 1 - mercapto - anthrachinon - oxim - (9)] („5-Amino-1-anthrathiazol“)  $C_{14} H_7 O N_2 S$ , s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Schwefel, Schwefelnatrium und wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *Frdl.* 9, 744; *C.* 1910 I, H<sub>2</sub>N 69). — Rotbraune Prismen. Löst sich in Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird auf Zusatz von Formaldehyd kornblumenblau. Die Lösung in rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) ist blau.



Anhydro - [4 - amino - 1 - mercapto - anthrachinon - oxim - (9)] („4-Amino-1-anthrathiazol“)  $C_{14} H_7 O N_2 S$ , s. nebenstehende Formel. B.

Beim Erhitzen von 4-Amino-1-mercapto-anthrachinon (Bd. XIV, S. 272) oder 4-Amino-1-rhodan-anthrachinon (Bd. XIV, S. 272) mit Schwefel, Schwefelnatrium und 10%igem wäßrigem Ammoniak im Autoklaven auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *Frdl.* 9, 744; *C.* 1910 I, 69, 70). — Messinggelbe Blättchen (aus Pyridin). Die Lösungen in indifferenten organischen Lösungsmitteln sind gelb und fluorescieren hellgrün. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Formaldehyd kirschrot.

2. Aminoderivat des 3-Phenyl-4-benzal-isoxazolons-(5)  $C_{16} H_{11} O_4 N$  (S. 225).

3-Phenyl-4-[4-dimethylamino-benzal]-isoxazolons-(5)  $C_{18} H_{19} O_4 N_2$  =  $(CH_3)_2 N \cdot C_6 H_4 \cdot CH : C \begin{array}{c} \diagup \\ OC \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ O \end{array} C \cdot C_6 H_5$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 3-Phenyl-

isoxazolons-(5) in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, MEYER, *C. r.* 146, 639; *Bl.* [4] 3, 953). — Rote Blättchen. F: 184°. Die Lösung in Eisessig ist orange gelb. Schwer löslich in Alkohol.

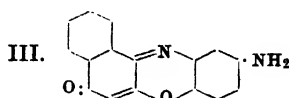
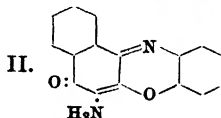
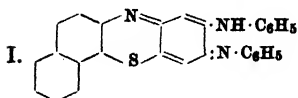
h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-23} O_2 N$ .1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{16} H_9 O_2 N$ .1. Aminoderivat des 1,2-Benzo-phenoxazons-(7)  $C_{16} H_9 O_2 N$ .

N-Phenyl-6-anilino-1,2-benzo-phenthiazim-(7)  $C_{28} H_{19} N_2 S$ , Formel I, s. S. 403.

2. Aminoderivate des 3,4-Benzo-phenoxazons-(2)  $C_{16} H_9 O_2 N$  (S. 121).

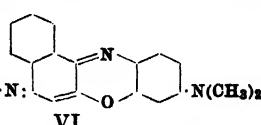
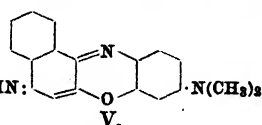
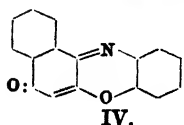
1-Amino-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16} H_{10} O_2 N_2$ , Formel II, s. S. 417.

6-Amino-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16} H_{10} O_2 N_2$ , Formel III, s. S. 418.



7-Amino-3,4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16} H_{10} O_2 N_2$ , Formel IV, s. S. 418.

7-Dimethylamino-3,4-benzo-phenoxasim-(2)  $C_{18} H_{15} ON_2$ , Formel V, s. S. 404.

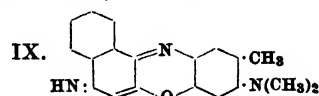
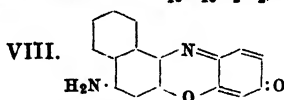
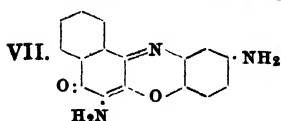


N-[4-Dimethylamino-phenyl]-7-dimethylamino-3,4-benzo-phenoxasim-(2) („Cyanamin“)  $C_{28} H_{24} ON_4$ , Formel VI, s. S. 406.

1.6-Diamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)  $C_{16}H_{11}O_2N_3$ , Formel VII, s. S. 419.

3. Aminoderivat des 3.4-Benzo-phenoxazons-(7)  $C_{16}H_9O_2N$  (S. 122).

2-Amino-3.4-benzo-phenoxazon-(7)  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , Formel VIII, s. S. 419.



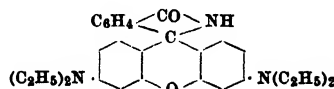
2. Aminoderivat des 6-Methyl-3.4-benzo-phenoxazons-(2)  $C_{17}H_{11}O_2N$ .

7-Dimethylamino-6-methyl-3.4-benzo-phenoxazin-(2)  $C_{19}H_{17}ON_3$ , Formel IX, s. S. 406.

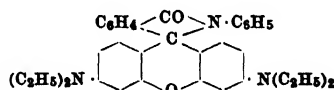
### i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$ .

1. Aminoderivate des Lactams der 2-[9-Amino-xanthyl]-benzoesäure  $C_{20}H_{13}O_2N$ .

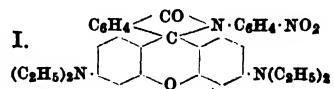
Lactam der 2-[9-Amino-3.6-bis-diäthylamino-xanthyl]-benzoesäure, „N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-imid“  $C_{28}H_{31}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von salzsaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin (Bd. XIX, S. 344) mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 180° (BASF, D. R. P. 81264; *Frdl.* 4, 253). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 229°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, die Lösung in Eisessig intensiv rot. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Säuren N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin. Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln (z. B. Phosphoroxchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorperoxyd, Zinkchlorid und rauchender Schwefelsäure) erhält man eine durch Natronlauge in rötlichen Flocken fällbare Farbbase  $C_{28}H_{31}O_2N_3$  [salzsaures Salz: grünlänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen].



Lactam der 2-[3.6-Bis-diäthylamino-9-anilino-xanthyl]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-anilid  $C_{34}H_{35}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von freiem oder salzsaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin (Bd. XIX, S. 344) mit überschüssigem Anilin oder beim Erwärmen mit Anilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid auf 80—100° (Höchstes Farbw., D. R. P. 80153; *Frdl.* 4, 242; BASF, D. R. P. 81958; *Frdl.* 4, 254). — Farblose Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 220—222° (BASF), 222° (Hö. Fa.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (Hö. Fa.). Die Lösungen in Alkohol und Benzol sind farblos. Löst sich in Essigsäure mit hellblauer Farbe und gelbroter Fluoreszenz (Hö. Fa.). Scheidet sich aus der intensiv roten Lösung in Eisessig bei Zusatz von Wasser farblos ab (BASF). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) auf 100° sulfonierte Rhodamin-Farbstoffe („Rhodaminanilidsulfonsäuren“) (BASF).



Lactam der 2-[3.6-Bis-diäthylamino-9-(2-nitro-anilino)-xanthyl]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-[2-nitro-anilid]  $C_{34}H_{33}O_4N_4$ , Formel I. B. Aus freiem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin (Bd. XIX, S. 344) und 2-Nitro-anilin durch Erhitzen oder aus salzsaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin und 2-Nitro-anilin in Chloroform in Gegenwart von Phosphoroxchlorid bei 50—60° (Höchstes Farbw., D. R. P. 88675; *Frdl.* 4, 244). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol; die Lösungen sind farblos. Die Lösung in Eisessig ist intensiv blaurot und fluoresciert gelbrot. Die farblosen Lösungen in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure werden bei starkem Verdünnen hellrot.



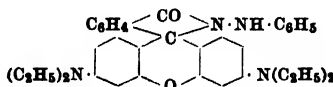
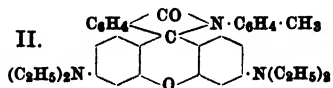
Lactam der 2-[3.6-Bis-diäthylamino-9-(3-nitro-anilino)-xanthyl]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-[3-nitro-anilid]  $C_{34}H_{33}O_4N_4$ , Formel I. B. Analog der vorangehenden Verbindung (Höchstes Farbw., D. R. P. 88675; *Frdl.* 4, 244). — Hellrosa Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. Schwer löslich in Alkohol; die Lösung ist hellrot.

**Lactam der 2-[3,6-Bis-diäthylamino-9-(4-nitro-anilino)-xanthyl]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-[4-nitro-anilid]**  $C_{34}H_{37}O_2N_4$ , Formel I (S. 431). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Höchstler Farb., D. R. P. 88675; *Frdl.* 4, 244). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). *F:* 200°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol. Die Lösungen sind farblos.

**Lactam der 2-[3,6-Bis-diäthylamino-9-o-toluidino-xanthyl]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-o-toluidid**  $C_{35}H_{37}O_2N_4$ , Formel II. *B.* Beim Kochen von freiem oder salzsaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin (Bd. XIX, S. 344) mit o-Toluidin oder beim Erwärmen mit o-Toluidin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 80–100° (Höchstler Farb., D. R. P. 80153; *Frdl.* 4, 242). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F:* 179°.

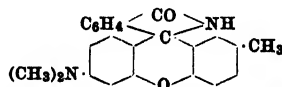
**Lactam der 2-[3,6-Bis-diäthylamino-9-p-toluidino-xanthyl]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin-p-toluidid**  $C_{35}H_{37}O_2N_4$ , Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Höchstler Farb., D. R. P. 80153; *Frdl.* 4, 242). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F:* 196°.

**Anhydro-[2-(3,6-bis-diäthylamino-9-phenyl-hydrazino-xanthyl)-benzoesäure]**  $C_{34}H_{36}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem N.N.N'.N'-Tetraäthyl-rhodamin (Bd. XIX, S. 344) mit Phenylhydrazin auf 150° (Höchstler Farb., D. R. P. 85242; *Frdl.* 4, 243). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 214°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Eisessig mit intensiv roter Farbe. Die Lösung in verd. Säuren ist blaurot und wird auf Zusatz von mehr Säure farblos.



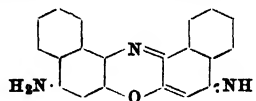
## 2. Aminoderivat des Lactams der 2-[9-Amino-2-methyl-xanthyl]-benzoesäure $C_{21}H_{15}O_2N$ .

**Lactam der 2-[9-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-xanthyl]-benzoesäure**  $C_{23}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[6-Dimethylamino-9-oxy-2-methyl-xanthyl]-benzoesäure-äthylester (Bd. XVIII, S. 633) mit alkoh. Ammoniak (NOELTING, DZIEWOŃSKI, *B.* 39, 2748). — Prismen mit  $\frac{1}{3} C_6H_5O$  (aus Alkohol), die beim Erhitzen auf 180° krystallalkoholfrei werden und bei 227° schmelzen. Löst sich in verd. Salzsäure und liefert ein farbloses, krystallinisches Hydrochlorid. — Läßt sich durch Kochen mit konz. Salzsäure nur spurenweise, durch 10-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge überhaupt nicht verseifen.



## k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ .

7-Amino-3,4; 5,6-dibenzo-phenoxazin-(2)  $C_{26}H_{15}ON_2$ , s. nebenstehende Formel, s. S. 407.



## 2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

### a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$ .

**3-Amino-5-oxo-4-oximino-isoxazolin**  $C_3H_3O_3N_2$  =  $\begin{matrix} HO \cdot N : C - C \cdot NH_2 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{matrix}$  ist desmotrop mit 5-Oxo-3-imino-4-oximino-isoxazolidin, S. 285.

**3-Dimethylamino-5-oxo-4-oximino-isoxazolin**  $C_5H_7O_3N_2$  =  $\begin{matrix} HO \cdot N : C - C \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMBELIN, *A.* 367, 84. — *B.* Aus Furoxandicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 4599) in Äther beim Einleiten von Dimethylamin (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* 183, 104; *B.* [3] 27, 1172). — Rote Krystalle (aus Chloroform). *F:* 182° (Zers.) (BOU., BON.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in siedendem Chloroform (BOU., BON.). — Salz des Dimethylamins  $C_5H_7O_3N_2 + C_5H_7N$ . Rote Krystalle. *F:* 129° (BOU., BON.).

**3-Diäthylamino-5-oxo-4-oximino-isoxazolin**  $C_7H_{11}O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{N} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. WIELAND, GMELIN, A. 367, 84. — B. Aus Furoxandicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 4599) und Diäthylamin (BOUVEAULT, BONGERT, C. r. 133, 103; Bl. [3] 27, 1171). — Rubinrote Krystalle (aus Äther). F: 143° (Zers.) (Bou., Bon.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; wird der wäßr. Lösung durch Äther entzogen (Bou., Bon.). — Salz des Diäthylamins  $C_7H_{11}O_2N_3 + C_4H_{11}N$ . Orangefarbene Blättchen. F: 112° (Bou., Bon.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

**3 - Piperidino - 5 - oxo - 4 - oximino - isoxazolin**  $C_8H_{11}O_2N_3 =$

$$\text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$$
 
$$\text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$$
 B. Das Piperidinsalz entsteht aus Furoxandicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 4599) und Piperidin in Äther unter Kühlung (BOUVEAULT, BONGERT, C. r. 133, 104; Bl. [3] 27, 1173; WIELAND, GMELIN, A. 367, 92). — Orangerote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich im Capillarrohr bei 148° (W., G.), auf Quecksilber bei 162° (Bou., Bon.). Löslich in Äther (Bou., Bon.). — Das Piperidinsalz gibt beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad das Bariumsalz des nicht näher beschriebenen Isonitrosomalonsäurepiperidinoxims  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} (\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C} (\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NC}_6\text{H}_{10}$  (W., G.). — Salz des Piperidins  $C_8H_{11}O_2N_3 + C_6H_{11}N$ . Orangefarbene Krystalle (aus Methanol oder Essigester). F: 148° (Zers.) (Bou., Bon.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol (Bou., Bon.).

**b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen**  $C_n H_{2n-13} O_3 N$ .

**Aminoderivate des 2.4-Dioxo-5-benzal-oxazolidins** (S. 271).

**5 - [2 - Amino - benzal] - rhodanin**  $C_{10}H_9ON_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Aus

5-[2-Nitro-benzal]-rhodanin bei der Einw. von Ferrosulfat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak in der Wärme (BONDZYŃSKI, M. 8, 361). — Blutrote Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei 265–269° vollständig. Sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen teilweise. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe.

Acetylderivat  $C_{12}H_{10}O_2N_2S_2 = C_{10}H_9OS_2N_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht neben dem Diacetylderivat (s. u.) beim Kochen von 5-[2-Amino-benzal]-rhodanin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BONDZYŃSKI, M. 8, 362). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280° bis 285° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in Essigsäureanhydrid.

Diacetylderivat  $C_{14}H_{12}O_2N_2S_2 = C_{12}H_{10}OS_2N_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Siehe im vorangehenden Artikel. — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189° (BONDZYŃSKI, M. 8, 362). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak, löslich in Essigsäureanhydrid.

**5 - [4 - Dimethylamino - benzal] - rhodanin**  $C_{12}H_{13}ON_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

B. Aus Rhodanin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd beim Kochen mit Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1203) oder beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BARGELLINI, R. A. L. [5] 15 I, 183; G. 36 II, 135). — Rote Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 200–246° (A., Z.), 240–270° (B.). Unlöslich in Ligroin, kaum löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in siedendem Alkohol mit gelber Farbe (A., Z.; B.). Löst sich in starken Säuren mit gelber Farbe (A., Z.).

**3 - Methyl - 5 - [4 - dimethylamino - benzal] - rhodanin**  $C_{13}H_{14}ON_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

B. Analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1204). — Zinnoberrote Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Aceton. Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausgefällt.

**3 - Äthyl - 5 - [4 - dimethylamino - benzal] - rhodanin**  $C_{15}H_{16}ON_2S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

B. Analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1204). — Dunkelrote Schuppen. F: 155°.

5-[4-Diäthylamino-benzal]-rhodanin  $C_{14}H_{16}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{NH} \\ | \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Aus Rhodanin beim Erhitzen mit 4-Diäthylamino-benzaldehyd (SACHS, MICHAELIS, *B.* 39, 2170). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

3-Isohexyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{18}H_{24}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Aus 3-Isohexyl-rhodanin beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig (KALUZA, *M.* 30, 714). — Rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Petroläther und Eisessig, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkohol mit chromgelber bis blutroter Farbe.

3-Allyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{15}H_{18}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1205). — Ziegelrote Blättchen. F: 131°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

3-Phenyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{13}H_{14}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1205). — Zinnoberrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 235°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich Alkohol und Äther, löslich in Aceton.

3-o-Tolyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{13}H_{14}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1206). — Gelbrote Nadeln mit bläulichem Oberflächenglanz. F: 209°.

3-m-Tolyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{13}H_{14}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, *M.* 29, 404). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Äther mit orangefarbener Farbe. Färbt Wolle, Seide und tierische Haut orangefarb.

3-p-Tolyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{13}H_{14}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1206). — Orangefarbene Nadeln. F: 206°.

3-Benzyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{15}H_{18}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, *M.* 29, 408). — Rote Nadeln mit blauem Glanz (aus Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

3-[2,4-Dimethyl-phenyl]-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{20}H_{26}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 26, 1207). — Orangerote Nadeln. Schmilzt unscharf bei 188–200°.

3-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin  $C_{21}H_{26}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KALUZA, *M.* 30, 707). — Blutrote Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Petroläther und Eisessig. Löst sich in Alkohol je nach der Konzentration der Verbindung mit chromgelber bis blutroter Farbe.

5-[4-Dimethylamino-benzal]-rhodanin-essigsäure-(8)  $C_{14}H_{14}O_2N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$   
*B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, *M.* 29, 418). — Dunkelrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus

Alkohol). F: 235° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Äther und Chloroform, löslich in siedendem Wasser. — Färbt tierische Faserstoffe orange.

**3 - Amino - 5 - [4 - dimethylamino - benzal] - rhodanin**  $C_{12}H_{13}ON_3S_2 =$   
 $OC-N \cdot NH_2$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (ANDREASCH, *M.* 29, 413). — Zinnoberrote Tafeln mit blauem Oberflächenglanz (aus Alkohol). Zersetzt sich von 200° ab und ist bei 266° geschmolzen. Etwas löslich in Chloroform, sehr schwer in Aceton, Äther und siedendem Alkohol.

**3 - Anilino - 5 - [4 - dimethylamino - benzal] - rhodanin**  $C_{18}H_{17}ON_3S_2 =$   
 $OC-N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-carb-äthoxymethylester (Bd. XV, S. 301) oder aus 3-Anilino-rhodanin beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 27, 1217). — Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). F: 219°.

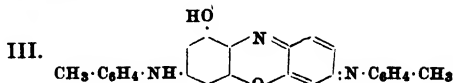
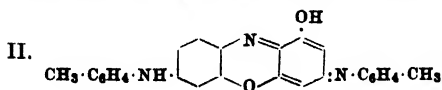
**5 - [2,4 - Bis - dimethylamino - benzal] - rhodanin**  $C_{14}H_{17}ON_3S_2 =$   
 $OC-NH$ . B. Aus Rhodanin beim Erhitzen mit 2,4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd auf 150° (SACHS, APPENZELLER, *B.* 41, 103). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unscharf zwischen 198—203°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit orangegelber, sehr schwer in Benzol mit gelber, ziemlich leicht in siedendem Eisessig mit blutroter Farbe.

## G. Oxy-oxo-amine.

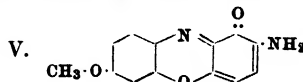
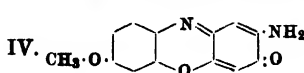
### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

**7 - Dimethylamino - 4 - anilino - 1 - oxy - phenoxazon - (2)**  $C_{20}H_{17}O_3N_3$ , Formel I, s. S. 421.

N - p - Toly - 7 - p - toluidino - 4 (besw. 5) - oxy - phenoxazin - (2)  $C_{28}H_{21}O_3N_3$ , Formel II bzw. III, s. S. 416.

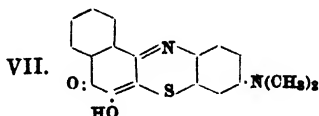
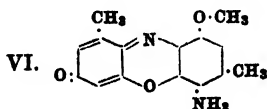


**3 - Amino - 7 - methoxy - phenoxazon - (2 oder 4)**  $C_{13}H_{10}O_3N_3$ , Formel IV oder V, s. S. 422.



**1 - Amino - 4 - methoxy - 2,5 - dimethyl - phenoxazon - (7)**  $C_{15}H_{14}O_3N_3$ , Formel VI, s. S. 423.

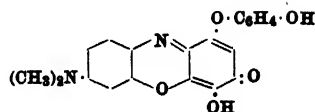
**7 - Dimethylamino - 1 - oxy - 3,4 - benzo - phenthiazon - (2)**  $C_{15}H_{14}O_3N_2S$ , Formel VII, s. S. 424.





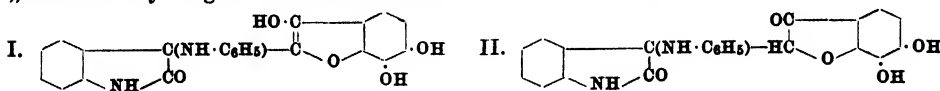
## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

7 - Dimethylamino - 1 - oxy - 4 - [3 - oxy - phenoxy] - phenoxazon-(2)  $C_{20}H_{16}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel, s. S. 424.



## 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

3 - Anilino-3-[3,6,7-trioxy-cumaronyl-(2)]-oxindol  $C_{22}H_{16}O_5N_2$ , Formel I bzw. II, „Anilinodihydrogallorubin“ s. S. 312.



## H. Amino-carbonsäuren.

### Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

#### a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$ .

##### 1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_3O_3N$ .

###### 1. Aminoderivate der Oxazol-carbonsäure-(2) $C_4H_3O_3N$ .

5 - Benzalamino-2-cyan-thiazol (?)  $C_{11}H_7N_3S = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot \overset{HC-N}{\underset{||}{C}} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CN$  (?). B. Aus 5-Amino-2-cyan-thiazol (?) (S. 333) beim Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol (HELLSING, B. 36, 3549). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

5 - Amino - thiazol - thiocarbonsäure - (2) - amid (?) (Chrysean)  $C_4H_5N_3S_2 = HC-N \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CS \cdot NH_2$  (?) ist desmotrop mit 5-Imino-thiazolin-thiocarbonsäure-(2)-amid, S. 334.

5 - Benzalamino - thiazol - thiocarbonsäure - (2) - amid (?), Benzalchrysean  $C_{11}H_7N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot \overset{HC-N}{\underset{||}{C}} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CS \cdot NH_2$  (?). B. Aus Chrysean beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol (HELLSING, B. 33, 1777). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 183—184° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalilangen in Chrysean und Benzaldehyd gespalten.

5 - Cuminalamino - thiazol - thiocarbonsäure - (2) - amid (?), Cuminalchrysean  $C_{14}H_{11}N_3S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot \overset{HC-N}{\underset{||}{C}} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CS \cdot NH_2$  (?). B. Aus Chrysean beim Erwärmen mit Cuminaldehyd in Alkohol (HELLSING, B. 33, 1777). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (Zers.)<sup>1)</sup>. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

5 - Salicylamino - thiazol - thiocarbonsäure - (2) - amid (?), Salicylalchrysean  $C_{11}H_7ON_3S_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot \overset{HC-N}{\underset{||}{C}} \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot CS \cdot NH_2$  (?). B. Aus Chrysean beim Erwärmen

<sup>1)</sup> In Öf. Sv. 1900, 647 wird von HELLSING F: 188° angegeben.

mit Salicylaldehyd in Alkohol (HELLSING, B. 33, 1777). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol.

**5-Furfurylidenamino-thiazol-thiocarbonsäure-(2)-amid (P)**, Furfurylidenchrysean  $C_9H_7ON_2S_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad HC-N \\ | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : N \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CS \cdot NH_2 \end{array}$  (?). B. Aus Chrysean und Furfural beim Erwärmen in Alkohol (HELLSING, B. 33, 1777). — Braune Schuppen (aus Alkohol). F: 184° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**2. Aminoderivat der Oxazol-carbonsäure-(4)**  $C_4H_5O_3N$ .

**2-Amino-thiazol-carbonsäure-(4)** (Sulfavinursäure)  $C_4H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Imino-thiazolin-carbonsäure-(4), S. 335.

**2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren**  $C_5H_5O_3N$ .

**1. Aminoderivat der Oxazolyl-(4)-essigsäure**  $C_5H_5O_3N$ .

**[2-Amino-thiazolyl-(4)]-essigsäure**  $C_5H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  ist desmotrop mit [2-Imino-thiazoliny-(4)]-essigsäure, S. 336.

**2. Aminoderivat der 2-Methyl-oxazol-carbonsäure-(4)**  $C_5H_5O_3N$  (S. 316).

**5-Amino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)**  $C_5H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C-N \\ | \\ H_2N \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4), S. 336.

**3. Aminoderivat der 4-Methyl-oxazol-carbonsäure-(5)**  $C_5H_5O_3N$  (S. 316).

**2-Amino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)**  $C_5H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Imino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5), S. 338.

**b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren**  $C_nH_{2n-7}O_3N$ .

**$\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure**  $C_{11}H_{16}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[C(CH_3):CH_2] \cdot CH_2 \cdot C-N$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-buttersäure, S. 340.

**$\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-dimethylamino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure**  $C_{13}H_{20}O_3N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[C(CH_3):CH_2] \cdot CH_2 \cdot C-N \\ | \\ (CH_3)_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  B. Aus  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-buttersäure oder dem entsprechenden Methylester bei kurzem Erwärmen mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 992). —  $C_{13}H_{20}O_3N_2 + HI + H_2O$ . Krystalle (aus Chloroform). Spaltet beim Kochen mit konz. Kalilauge Dimethylamin ab.

**c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren**  $C_nH_{2n-13}O_3N$ .

**5-[4-Acetamino-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester**  $C_{14}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} HC-C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  B. Entsteht neben  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[4-acetaminobenzoyl]-propionsäure-äthylester beim Kochen von 4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester und salzsäurem Hydroxylamin in wäbrig-alkoholischer Lösung (BÜLOW, NOTTBOHM, B. 36, 2697). — Krystalle. Löslich in heißem Aceton, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Äther.

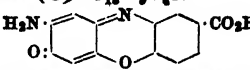
5-{4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-phenyl}-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester  $C_{24}H_{26}O_5N_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{HC}{\underset{O}{\parallel}} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* 36, 2696. — *B.* Aus 4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-benzoylbrenztraubensäure-äthylester beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol (*B.*, *N.*, *B.* 36, 396). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 189° (*B.*, *N.*, *B.* 36, 397). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (*B.*, *N.*, *B.* 36, 397).

## J. Amino-oxy-carbonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_{10}O_4N$ .

#### 1. Aminoderivat der 7-Oxy-phenoxazin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_4N$ .

6-Amino-phenoxazon-(7)-carbonsäure-(3)  $C_{13}H_{10}O_4N_2$ ,  s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-4-oxybenzoesäure bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der Kälte (DIEPOLDER, *B.* 29, 1758). — Braunrote Nadeln (aus Benzoesäure-äthylester). Ist bis 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $NH_4C_{13}H_{10}O_4N_2$ . Hellrote Flocken. Ist bis 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ca(C_{13}H_{10}O_4N_2)_2 + 5H_2O$ . Dunkelrote Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — Bariumsalz. Hellrote, mikroskopische Nadeln.

#### 2. Aminoderivat der 2-Oxy-phenoxazin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_4N$ .

7-Dimethylamino-1-anilino-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-p-phenetidid (?)  $C_{28}H_{28}O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)2)</sup>. *B.* Aus 7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-p-phenetidid (*S.* 443) bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (GNEHM, GANSSE, *J. pr.* [2] 63, 91). — Moosgrüne Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol sowie in verd. Salzsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

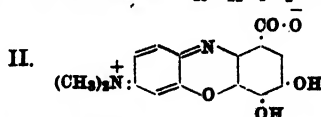
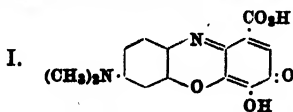
### 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_5N$ .

Aminoderivate der 1.2-Dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_{10}O_5N$ .

Derivate der 7-Amino-1.2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4).

7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4) bzw. N-Methyl-1.2-dioxy-phenoxazin-(7)-carbonsäure-(4)-methylbetain  $C_{15}H_{14}O_5N_2$ , Formel I<sup>1)</sup>



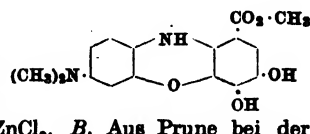
bzw. II<sup>1)</sup>, bzw. weitere desmotrope Formen, Gallocyanin, Solidviolett. *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von 115–125 kg salzsauerm Nitrosodimethylanilin in eine Suspension

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

<sup>2)</sup> Vielleicht ist die obige Verbindung identisch mit dem 7-Dimethylamino-4-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2) (?) (*S.* 421), dessen Elementarzusammensetzung sehr ähnlich ist (Beilstein-Redaktion).

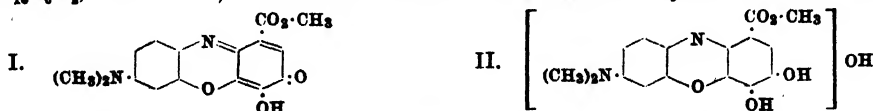
von 70 kg krystallwasserhaltiger Gallussäure in 800 kg siedendem Methanol (FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 357; vgl. KÖRCHLIN, D. R. P. 19580; *Frdl.* 1, 269; NITZKI, OTTO, B. 21, 1740; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 998). Das zunächst entstehende Hydrochlorid (vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 201149; C. 1908 II, 740; *Frdl.* 9, 243) wird durch Behandeln mit Soda-Lösung und Fällen mit verd. Essigsäure in das freie Gallocyanin verwandelt (N., O.). — Grüne Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und-Eisessig (N., O.); unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser mit blauer Farbe (KHERMANN, BEYER, B. 45 [1912], 3340). Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit rötlicher Farbe (N., O.). Die Lösung in konz. Salzsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser rot (K., B.; vgl. F.-D., S. 358). Die Lösung in 32%iger Salzsäure ist rot (BAYER & Co., D. R. P. 192971; C. 1908 I, 573; *Frdl.* 9, 249). Die Salze mit Säuren werden durch Wasser leicht hydrolysiert (N., O.; K., B.). — Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure oder mit Hydrosulfit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und anschließendem kurzem Erwärmen mit Salzsäure auf 80° entsteht das leicht lösliche, salzsaure Salz des Leukogallocyanins (Du., H. & Co., D. R. P. 108550; C. 1900 I, 1183; *Frdl.* 5, 338; vgl. D. R. P. 212918; C. 1908 II, 946; *Frdl.* 9, 244; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1007). Leukogallocyanin entsteht auch bei elektrolytischer Reduktion von Gallocyanin (Du., H. & Co., D. R. P. 164320; C. 1905 II, 1763; *Frdl.* 8, 500). Leukogallocyanin regeneriert bei der Oxydation Gallocyanin (Du., H. & Co., D. R. P. 108550). Bei der Reduktion von Gallocyanin mit Sulfiten, Disulfiten oder schwefeliger Säure entstehen außerdem schwefelhaltige Produkte (Leukogallocyaninsulfonsäuren?) (Du., H. & Co., D. R. P. 104625, 105736; C. 1899 II, 1007; 1900 I, 382; *Frdl.* 5, 335, 337). Erhitzt man nach der Reduktion des Gallocyanins mit Zink und Salzsäure oder Hydrosulfit längere Zeit auf 100° (Du., H. & Co., D. R. P. 212918) oder erhitzt man Gallocyanin mit Schwefelnatrium und Natronlauge unter Luftabschluß auf 95° (B. & Co., D. R. P. 188820; C. 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 513), so bildet sich unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung die Leukoverbindung des Modernviolett N (vgl. a. B. & Co., D. R. P. 197883; C. 1908 I, 1866; *Frdl.* 9, 251). Modernviolett N (unlöslich in Soda-Lösung, in 32%iger Salzsäure mit blauer Farbe löslich) (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 996) entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus freiem Gallocyanin durch Kochen mit Wasser, Erhitzen mit Amylalkohol oder Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 192971, 200074; C. 1908 I, 573; II, 365; *Frdl.* 9, 249, 250), beim Erhitzen des Hydrochlorids in Wasser mit  $\frac{1}{10}$  Mol Alkali auf 90–120° (Du., H. & Co., D. R. P. 201149; C. 1908 II, 740; *Frdl.* 9, 243) oder mit Sulfaten (Du., H. & Co., D. R. P. 205215; C. 1909 I, 601; *Frdl.* 9, 244). Beim Erhitzen von Gallocyaninhydrochlorid mit Wasser oder Salzsäure auf 110° entsteht die Leukoverbindung des Modernviolett N (Du., H. & Co., D. R. P. 214659; C. 1909 II, 1515; *Frdl.* 9, 246). Gallocyanin kann mit den gebräuchlichen Sulfurierungsmitteln nicht sulfuriert werden, wohl aber Leukogallocyanin (Du., H. & Co., D. R. P. 118393; C. 1901 I, 655; *Frdl.* 6, 495). Bei der Einw. von Resorcin in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgender Oxydation mit Luft in alkal. Lösung erhält man 7-Dimethylamino-1-oxy-4-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazon-(2) (S. 424) (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1 [1902], 67; Du., H. & Co., D. R. P. 77452; *Frdl.* 4, 495). Gallocyaninhydrochlorid liefert bei der Einw. von Soda-Lösung und Benzolsulfochlorid unter allmählichem Erwärmen auf 70–80° einen Farbstoff (grünlänzende Blättchen; löslich in Wasser und konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe) (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 117587; C. 1901 I, 431; *Frdl.* 3, 494). Beim Kochen mit Anilin entsteht unter Sauerstoff-Absorption 7-Dimethylamino-4-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2) (?) (S. 421) (N., O.; N., BOSSI, B. 25, 2995; vgl. a. Du., H. & Co., D. R. P. 192529, 206465; C. 1908 I, 573; 1909 I, 1059; *Frdl.* 9, 237, 239; GRANDMOUGIN, BODMER, B. 41, 606). Einw. von Anilin auf Gallocyanin in der Kälte: N., B. Über Farbstoffe, die durch Kondensation mit aliphatischen und weiteren aromatischen Mono- und Diaminen entstehen, vgl. a. Du., H. & Co., D. R. P. 57459, 64387, 65000, 69546; *Frdl.* 3, 366, 367, 368; D. R. P. 198181, 207669, 207670; C. 1908 I, 1958; 1909 I, 1288, 1289; *Frdl.* 9, 236, 241, 242; KERN, SANDOZ, D. R. P. 57453, 59134; *Frdl.* 2, 172; 3, 369; FRIEDLAENDER, MAUTHNER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 3 [1904], 337. Kondensation mit Arylglycinen: BAYER & Co., D. R. P. 200075; C. 1908 II, 366; *Frdl.* 9, 252. — Gallocyanin ist ein wichtiger Beizenfarbstoff mit guten Echtheitseigenschaften, der insbesondere in der Zeugdruckerei große Anwendung findet (*Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 998; R. WIZINGER, Organische Farbstoffe [Berlin und Bonn 1933], No. 32; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 357, 362).

7-Dimethylamino-1,2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester, Leukoprune  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. — Hydrochlorid. B. Durch Einw. von konz. Salzsäure auf O.O-Diacetyl-leukoprune (S. 440) (GNEHM, BAUER, J. pr. [2] 72, 260, 277). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Prune (S. 440). —  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ . B. Aus Prune bei der



Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure, zum Schluß in der Wärme (G., B., *J. pr.* [2] 72, 261). Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 268° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Benzol. 1 g löst sich in ca. 400 g siedendem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Fuchsinrot umschlägt, in konz. Salzsäure mit schwach brauner Farbe. Wird an der Luft erst grünlich, dann dunkel, in wäßr. Lösung erst braun, dann violett und schließlich violettblau.

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, Gallo-cyanin-methylester, Base des Prune**  $C_{16}H_{14}O_5N_2$ , Formel I<sup>1)</sup>, und Salze des „7-Dimethylamino-1.2-dioxy-4-carbomethoxy-phenazoniumhydroxyds“  $C_{16}H_{14}O_6N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von Gallussäuremethylester mit salzsaurem



p-Nitroso-dimethylanilin in Methanol und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat (KERN, SANDOZ, D. R. P. 45786; *Frdl.* 2, 167; NIETZKI, OTTO, B. 21, 1742). — Bei der Einw. von Resorcin in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 7-Dimethylamino-1.2-dioxy-3-[3-oxy-phenoxy]-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester (S. 447) (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1 [1902], 69). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Eisessig entsteht eine Verbindung  $C_{22}H_{20}O_6N_2$  oder  $C_{22}H_{24}O_6N_2$  (s. u.) (M., KL.; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 269; vgl. N., O., B. 21, 1744). Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Gegenwart von geschmolzenem Zinnchlorür (GN., B.) oder Zinkstaub (Mö., KL.) erhält man O,O-Diacetyl-leukoprune (s. u.). Die freie Base oder ihr Chlorid liefern beim Erwärmen mit Anilin unter Durchleiten von Luft Pruneanilid (S. 444) (GRANDMOUGIN, BODMER, B. 41, 606). Analoge Farbstoffe entstehen bei der Kondensation mit anderen aromatischen Aminen, Aminocarbonsäuren und Aminosulfonsäuren (GR., BOD., *J. pr.* [2] 75, 199; 77, 502; DURAND, HUGUÉNIN & Co., D. R. P. 178841; C. 1907 I, 777; *Frdl.* 8, 510; GR., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 201; C. 1908 II, 286). Das Chlorid findet unter dem Namen Prune im Kattundruck und als Beizenfarbstoff für Baumwolle Verwendung (Schultz, *Tab.*, 7. Aufl., No. 1008; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 360). — Chlorid  $[C_{16}H_{15}O_5N_2]Cl$  (N., O.; GR., BOD., *J. pr.* [2] 77, 501). Grüne, glänzende Nadeln (aus Wasser). Löst sich in wenig Wasser mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach Blauviolett umschlägt. — Sulfat  $[C_{16}H_{15}O_5N_2] \cdot SO_4H$ . Olivgrüne Blättchen (GR., BOD., *J. pr.* [2] 77, 501). — Pikrat  $[C_{16}H_{15}O_5N_2] \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_3$  (bei 100°). Grüne Blättchen (GR., BOD., *J. pr.* [2] 77, 501).

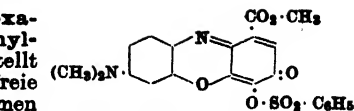
Verbindung  $C_{22}H_{20}O_6N_2$  oder  $C_{22}H_{24}O_6N_2$ . B. Aus Prune beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Eisessig (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1 [1902], 68; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 269; vgl. NIETZKI, OTTO, B. 21, 1744). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol, Essigester oder Essigsäure). F: 225° (korr.) (GN., B.), 215–216° (M., KL.). Leicht löslich in siedendem Amylalkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin (GN., B.). Löst sich in indifferenten Lösungsmitteln mit bräunlichgelber Farbe und in konz. Schwefelsäure je nach der Menge mit smaragdgrüner oder blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach Fuchsinrot umschlägt (GN., B.). — Bei der Hydrolyse mit Salzsäure erhält man eine von Prune verschiedene Verbindung, die bei der Acetylierung wieder das Ausgangsmaterial liefert (GN., B.; vgl. M., KL.).

**7-Dimethylamino-1.2-diacetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester, O,O-Diacetyl-leukoprune**  $C_{22}H_{20}O_8N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

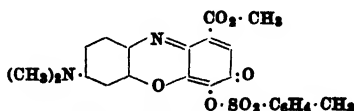
B. Aus Leukoprune (S. 439) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in einer Kohlendioxid-Atmosphäre auf 130° (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 274). Aus Prune beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Gegenwart von Zinnchlorür (GN., B.) oder Zinkstaub (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1 [1902], 69). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Toluol). F: 169° (GN., B.), 165° (M., KL.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser (GN., B.; vgl. M., KL.). Die Lösungen sind goldgelb (M., KL.). — Beim Verseifen mit konz. Salzsäure erhält man Leukoprunehydrochlorid (GN., B., *J. pr.* [2] 72, 260, 277), beim Verseifen mit kalter methylalkoholischer Kalilauge Leukoprune, das sich aber durch Luftoxydation sofort in die Farbbase umwandelt (M., KL.).

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

**7-Dimethylamino-1-benzolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, O-Benzolsulfonyl-prune**  $C_{22}H_{19}O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Man stellt aus Prune (S. 440) durch Umsetzung mit Soda-Lösung die freie Base her und läßt auf diese Benzolsulfochlorid unter Erwärmen einwirken (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 117587; C. 1901 I, 431; *Frdl.* 6, 494; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 264). — Grüne Krystalle (aus Nitrobenzol). Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Ligroin; unlöslich in verd. Salzsäure und Soda-Lösung (Ch. F. S.; GN., B.). Löst sich in Alkohol mit blauer Farbe und roter Fluoreszenz, in Benzol mit rotblauer Farbe und roter Fluoreszenz (Ch. F. S.). — Gibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geringe Mengen einer bei 121° (unkorr.) schmelzenden Verbindung [gelbe Nadeln (aus Essigester)] (GN., B.). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Zinnchlorür, zuletzt in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in der Siedehitze, erhält man 7-Dimethylamino-1-benzolsulfonyloxy-2-acetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester (s. u.) (GN., B.). — Gibt beim Kochen mit konz. Natronlauge eine braune, mit Salzsäure eine rote und mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung (GN., B.).

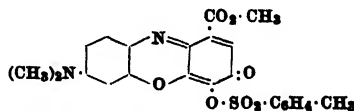


**7-Dimethylamino-1-o-toluolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, O-o-Toluolsulfonyl-prune**  $C_{23}H_{21}O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus Prune (S. 440), Soda-Lösung und o-Toluolsulfochlorid analog der vorangehenden Verbindung (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 117587; C. 1901 I, 431; *Frdl.* 6, 494; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 265). — Dunkelgrüne, glänzende Blättchen (aus Nitrobenzol). Die alkoh. Lösung fluoresciert rot (Ch. F. S.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$  oder  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$  (s. u.) (GN., B.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Zinnchlorür in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat erhält man 7-Dimethylamino-1-o-toluolsulfonyloxy-2-acetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester (S. 442) (GN., B.).



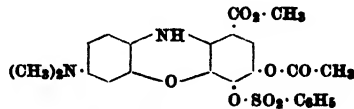
Verbindung  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$  oder  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 272). — Gelblichgrüne Nadeln (aus Essigester). F: 201–202°.

**7-Dimethylamino-1-p-toluolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, O-p-Toluolsulfonyl-prune**  $C_{23}H_{21}O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Man stellt aus Prune durch Behandeln mit Soda-Lösung die Farbbase her und läßt auf diese p-Toluolsulfochlorid zuletzt bei 70–80° einwirken (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 117587; C. 1901 I, 431; *Frdl.* 6, 494; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 266). — Moosgrüne Nadeln (aus Nitrobenzol). Die alkoh. Lösung fluoresciert rot (Ch. F. S.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$  oder  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$  (s. u.) (GN., B.). Beim Kochen mit Acetanhydrid, geschmolzenem Zinnchlorür und geschmolzenem Natriumacetat erhält man 7-Dimethylamino-1-p-toluolsulfonyloxy-2-acetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester (S. 442) (GN., B.).



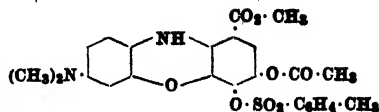
Verbindung  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$  oder  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 267). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 245° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, löslich in Alkohol und in siedendem Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. Fast unlöslich in Natronlauge und Ammoniak. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

**7-Dimethylamino-1-benzolsulfonyloxy-2-acetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{24}H_{23}O_8N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus O-Benzolsulfonyl-prune (s. o.) bei der Einw. von Acetanhydrid und geschmolzenem Zinnchlorür, zuletzt in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in der Siedehitze (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 275). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 146° (korr.). Leicht löslich in siedendem Toluol, Alkohol, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser, Benzol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in verd. Schwefelsäure mit roter Farbe. Mit konz. Salzsäure entsteht eine gelbe Färbung, die auf Wasserzusatz verschwindet.



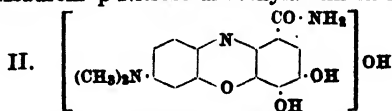
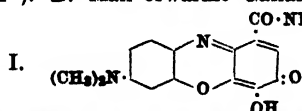
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

**7-Dimethylamino-1-o-toluolsulfonyloxy-2-acetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{25}H_{24}O_6N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 276). — Orangefarbene, im durchfallenden Licht violettblaue Nadeln (aus Amylalkohol). *F*: 211° (korr.).



**7-Dimethylamino-1-p-toluolsulfonyloxy-2-acetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{25}H_{24}O_6N_2S$ , s. obenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 276). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 196° (korr.).

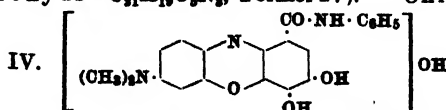
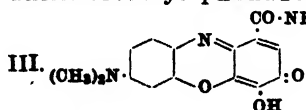
**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Gallocyaninamid, Base des Gallaminblaus**  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-1.2-dioxy-4-aminoformyl-phenazononiumhydroxyds“  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ , Formel II<sup>1)</sup>. *B.* Man erwärmt Gallamid mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol



oder Eisessig und zersetzt das entstandene Chlorid mit verd. Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 48996; *Frdl.* 2, 169; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 254, 256). — Blaues, messingglänzendes Pulver. *F*: 251° (korr.) (GN., B.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff und Lignoïn (GN., B.). — Bei der Einw. von Zink und Salzsäure (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 108550; *C.* 1900 I, 1183; *Frdl.* 5, 338) oder beim Erwärmen mit alkal. Natriumsulfid-Lösung und folgendem Ansäuern mit Salzsäure (D., H. & Co.; vgl. FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 187) entsteht das Hydrochlorid der Leukobase (Modernviolett); Modernviolett ist ein wichtiger Druckfarbstoff (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1007; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 359). Reduktion mit  $NaHSO_3$ : D., H. & Co., D. R. P. 104625, 105736; *C.* 1899 II, 1007; 1900 I, 382; *Frdl.* 5, 335, 337; vgl. F.-D., Grundlegende Operationen, S. 187. Gallaminblau liefert mit alkoh. Ammoniak in Gegenwart einer aromatischen Nitroverbindung beim Erhitzen im Autoklav auf 110–130° den Farbstoff Amidogallaminblau (D., H. & Co., D. R. P. 199846; *C.* 1908 II, 365; *Frdl.* 9, 238; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1010). Das Chlorid gibt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Soda-Lösung 7-Dimethylamino-1-benzolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid (S. 443) (Chem. Fabr. SÄNDÖZ, D. R. P. 117587; *C.* 1901 I, 431; *Frdl.* 6, 494; GN., B.). Kondensiert sich mit aromatischen Aminen in Gegenwart von aromatischen Nitroverbindungen zu Farbstoffen (D., H. & Co., D. R. P. 189940, 192529; *C.* 1907 II, 2011; 1908 I, 573; *Frdl.* 9, 234, 237), deren Reduktionsprodukte leicht lösliche Salze liefern (D., H. & Co., D. R. P. 189941, 198181; *C.* 1907 II, 2011; 1908 I, 1958; *Frdl.* 9, 235, 236; vgl. a. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 999). — Färberisches Verhalten von Gallaminblau: *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1009.

Chlorid  $[C_{15}H_{14}O_4N_2]Cl$ . Dunkelgrüne, im durchfallenden Licht blaue Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 320° (GN., B.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Eisessig, etwas löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (GN., B.). Löst sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit bläulichter bis blauer, in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach Blau umschlägt (GN., B.; GEIGY & Co.).

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-anilid, Gallocyanin-anilid**  $C_{21}H_{18}O_4N_2$ , Formel III<sup>1)</sup> und Salze des „7-Dimethylamino-1.2-dioxy-4-anilinoformyl-phenazononiumhydroxyds“  $C_{21}H_{18}O_4N_2$ , Formel IV<sup>1)</sup>. — Chlo-



rid, Gallanilviolett<sup>2)</sup> (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1011). *B.* Durch Erhitzen von Gallussäureanilid mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol (Ges. f. Chem. Ind. Basel,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

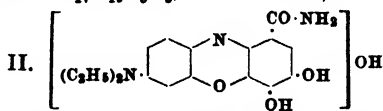
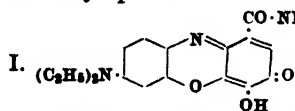
<sup>2)</sup> Daß in dem Farbstoff das Chlorid vorliegt, wurde durch DURAND, HUGUENIN A. G. (Priv.-Mitt.) bestätigt.

D. R. P. 50998; *Frdl.* 2, 169; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 360). Olivgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in verd. Säuren mit roter Farbe. Wird aus der blaviolettten Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser in dunkelvioletten Flocken gefällt. Beim Kochen mit Alkohol und  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung entstehen hellgrüne Krystalle eines Sulfoderivats (Ges. f. Chem. Ind.; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 86).

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-p-phenetidid, Galloöcyanin-p-phenetidid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus Gallussäure-p-phenetidid bei der Einw. von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in heißem Alkohol (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] 83, 90). — Grüne, kupferglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer, verdünnte mit rotvioletter, Salzsäure mit fuchsinroter, Alkalilauge mit rotvioletter Farbe. — Einw. von Disulfid: GN., GA. Bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad erhält man 7-Dimethylamino-1-anilino-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-p-phenetidid (†) (S. 438).

**7-Dimethylamino-1-benzolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus dem Chlorid des Gallaminblaus (S. 442) beim Versetzen mit Soda-Lösung und nachfolgender Einw. von Benzolsulfochlorid, zuletzt bei 70–80° (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 117587; *C.* 1901 I, 431; *Frdl.* 6, 494; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 262). — Grüne Blättchen (aus Alkohol). Sintert gegen 230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (GN., B.). Etwas löslich in siedendem Aceton, Alkohol und Xylol, schwer in siedendem Benzol, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich in verd. Alkalilaugen (GN., B.). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind im durchfallenden Licht violettblau, im reflektierten carminrot; die Lösungen in konz. Säuren sind carminrot oder rotviolett (GN., B.). — Beim Kochen mit Anilin erhält man glänzende Nadeln, die sich bei 230–240° zersetzen (GN., B.).

**7-Diäthylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Base des Cölestinblaus B**  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „7-Diäthylamino-1.2-dioxy-4-aminoformyl-phenazoxoniumhydroxyds“  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Beim

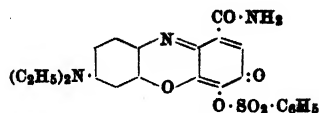


Kochen von Gallamid mit salzsaurem p-Nitroso-diäthylanilin in Methanol und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit Soda (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 257; vgl. GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 501; *B.* 41, 609). Aus salzsaurem 4-Diäthylamino-azobenzol beim Erhitzen mit Gallamid in Eisessig auf ca. 120° (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 76937; *Frdl.* 4, 485; GN., BAU.). — Blaue Krystalle (aus Eisessig) (GN., BO.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak in Gegenwart von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen einen Farbstoff (dunkelbraunes Pulver; schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe), der chromgebeizte Wolle grün färbt (DU., H. & Co., D. R. P. 199846; *C.* 1908 II, 365; *Frdl.* 9, 238). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure unter Kühlung und anschließendem Erwärmen auf 90° entsteht ein blauer Farbstoff (leicht löslich in verd. Mineralsäure, Essigsäure und Wasser) (BAYER & Co., D. R. P. 205098; *C.* 1909 I, 601; *Frdl.* 9, 253). Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Anilin unter Durchleiten von Luft bei 100° 7-Diäthylamino-3-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid (S. 445) (GN., BO., *B.* 41, 609; vgl. DU., H. & Co., D. R. P. 87935; *C.* 1906 II, 983; *Frdl.* 4, 486). Über Farbstoffe, die durch Kondensation mit aromatischen Aminen entstehen, vgl. a.: GN., BO., *J. pr.* [2] 77, 504; DU., H. & Co., D. R. P. 182783, 189940, 189941, 192529; *C.* 1907 II, 864, 2011; 1908 I, 573; *Frdl.* 8, 511; 9, 234, 235, 237. — Färberische Verwendung von Cölestinblau B: *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1015. — Chlorid  $[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3]\text{Cl}$ . Grüne, glänzende Blättchen (GN., BAU.). Leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und schlägt auf Zusatz von Wasser nach Rotviolett um (DU., H. & Co., D. R. P. 76937; *Frdl.* 4, 486). — Pikrat  $[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3]\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  (bei 100°). Grünglänzende Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser mit blaugrüner Farbe, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (GN., BO., *J. pr.* [2] 77, 502).

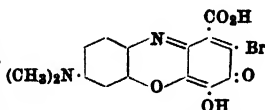
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.



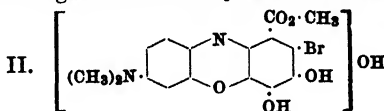
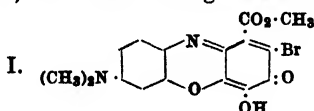
**7 - Diäthylamino - 1 - benzolsulfonyloxy - phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{23}H_{21}O_6N_3S$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus dem Chlorid der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Soda-Lösung und nachfolgendes Behandeln mit Benzolsulfochlorid bei 0° (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] 72, 264). — Grüne, glänzende Blättchen (aus Aceton oder Methanol).



**3 - Brom - 7 - dimethylamino - 1 - oxy - phenoxazon - (2) - carbonsäure - (4) - Bromgallocyanin**  $C_{15}H_{11}O_6N_3Br$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>, bezw. desmoptrope Formen. —  $C_{15}H_{11}O_6N_3Br + HCl$ . B. Bei 24-stdg. Kochen von Dibromgallussäure (Bd. X, S. 490) mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Methanol (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 404). Wurde nicht ganz rein erhalten. Amorph, blauer Niederschlag. Unlöslich in Benzol, löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe, die beim Versetzen mit Säure oder Alkali nicht verschwindet.

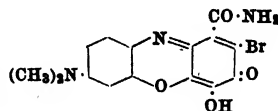


**3 - Brom - 7 - dimethylamino - 1 - oxy - phenoxazon - (2) - carbonsäure - (4) - methylester**, Base des Bromprune  $C_{16}H_{13}O_6N_3Br$ , Formel I<sup>1)</sup> und Salze des „3-Brom-7-dimethylamino-1.2-dioxy-4-carbomethoxy-phenazononiumhydroxyds“  $C_{16}H_{13}O_6N_3Br$ , Formel II<sup>1)</sup>. B. Bei 17-stdg. Kochen von Dibromgallussäure-methylester mit salzsaurem

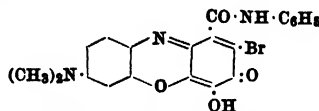


p-Nitroso-dimethylanilin in Methanol und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit Natriumacetat (GRANDMOUGIN, BODMER, *B.* 41, 607; vgl. BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 406). — Grüne, violett durchscheinende Tafeln (aus Eisessig). Löslich in Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe (Gr., Bo.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in verd. Säuren mit roter, in verd. Alkalien mit rotvioletter Farbe (Gr., Bo.). — Liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol + wenig Salzsäure Pruneanilid (s. u.) (Gr., Bo.). — Chlorid  $[C_{16}H_{13}O_6N_3Br]Cl$ . Violetter Niederschlag (Br.). Löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Säuren nach Rot umschlägt (Br.).

**3 - Brom - 7 - dimethylamino - 1 - oxy - phenoxazon - (2) - carbonsäure - (4) - amid**  $C_{23}H_{21}O_6N_3Br$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus Dibromgallamid (Bd. X, S. 491) und p-Nitroso-dimethylanilin analog der vorangehenden Verbindung (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] 68, 93).



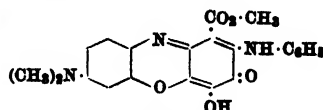
**3 - Brom - 7 - dimethylamino - 1 - oxy - phenoxazon - (2) - carbonsäure - (4) - anilid**  $C_{21}H_{19}O_6N_3Br$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von Dibromgallussäure-anilid (Bd. XII, S. 511) mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Methanol, Abdampfen des Methanols, Waschen mit heißem Wasser und Umkrystallisieren aus 60%igem Alkohol (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 407). —



Violettes, kupferglänzendes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. Wird durch verd. Säuren rot gefärbt.

#### Derivate der 3.7-Diamino-1.2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4).

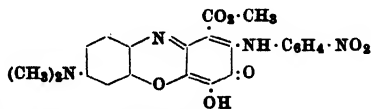
**7 - Dimethylamino - 3 - anilino - 1 - oxy - phenoxazon-(3)-carbonsäure-(4)-methylester**, „Pruneanilid“  $C_{23}H_{21}O_6N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus der Base des Prune (S. 440) oder ihrem Chlorid bei der Einw. von Anilin unter Durchleiten von Luft (GRANDMOUGIN, BODMER, *B.* 41, 606). Beim Kochen der Base des Bromprune (s. o.) mit Anilin in Alkohol in Gegenwart von wenig Salzsäure (Gr., Bo.). — Grünglänzende, violett durchscheinende Prismen (aus Eisessig). Löslich in Alkohol mit violetter, in Eisessig mit blauvioletter Farbe, schwer löslich in Äther mit roter Farbe (Gr., Bo.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen unter Abscheidung eines Niederschlags über Blau nach Rot umschlägt, schwer löslich in verd. Säuren mit roter, in verd. Alkalilösungen mit violetter Farbe



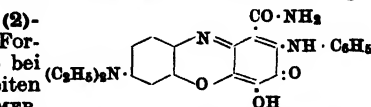
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

(Gr., Bo.). — Beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure erhält man Anilin und die Leukoverbindung des Oxyprune (S. 447) (Gr., Bo.; vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 198181; C. 1908 I, 1958; *Frdl.* 9, 236).

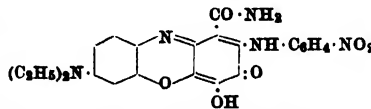
**7-Dimethylamino-3-[3-nitro-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{23}H_{18}O_7N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von Prune (S. 440) mit 3-Nitro-anilin in Gegenwart von Natriumacetat und Eisessig auf 110° bis 120° (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 75, 200; 77, 506). — Goldglänzende Krystalle (aus verd. Essigsäure). Löslich in Eisessig mit blauer Farbe, unlöslich in Alkalilaugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach Braunrot umschlägt.



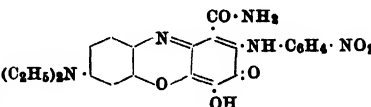
**7-Diäthylamino-3-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{23}H_{22}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus der Base des Cölestinblaus B (S. 443) bei der Einw. von überschüssigem Anilin unter Durchleiten von Luft auf dem Wasserbad (GRANDMOUGIN, BODMER, B. 41, 609; vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 87935; C. 1896 II, 983; *Frdl.* 4, 486). — Grüne Krystalle (aus Eisessig). Löslich in Alkohol mit blauvioletter, in Eisessig mit blaugrüner Farbe, sehr schwer löslich in Äther mit rötlichvioletter Farbe (Gr., Bo.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter, in verd. Säuren mit roter und in verd. Alkalilaugen spurenweise mit blauvioletter Farbe (Gr., Bo.).



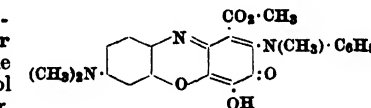
**7-Diäthylamino-3-[3-nitro-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{23}H_{21}O_6N_5$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus der Base des Cölestinblaus B (S. 443) bei der Kondensation mit 3-Nitro-anilin (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 507). — Dunkelolivgrüne Nadeln. Löst sich in Eisessig mit blauer Farbe, die beim Verdünnen rasch rot wird, und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen über Rotbraun nach Gelbgrün umschlägt.



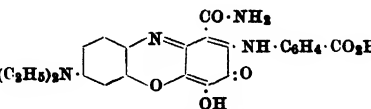
**7-Diäthylamino-3-[4-nitro-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{23}H_{21}O_6N_5$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Analog der vorangehenden Verbindung (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 507). — Bronzefarbene Blättchen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.



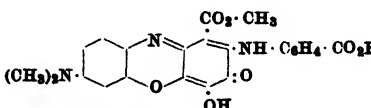
**7-Dimethylamino-3-methylanilino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{23}H_{21}O_6N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus Prune (S. 440) bei der Einw. von Methylanilin in Alkohol auf dem Wasserbad (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 507). — Krystalle (aus Eisessig). Löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach Rot umschlägt.



**7-Diäthylamino-3-[2-carboxy-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{24}H_{23}O_7N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Man erhitzt Cölestinblau B (S. 443) mit Anthranilsäure und Wasser auf 100–110° und erwärmt anschließend kurze Zeit im offenen Gefäß mit verd. Salzsäure auf 50° (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 182783; C. 1907 II, 864; *Frdl.* 8, 511; GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 505). — Grüne Krystalle (aus Eisessig und Alkohol).



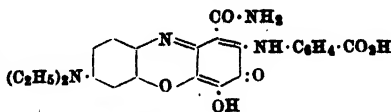
**7-Dimethylamino-3-[3-carboxy-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{23}H_{19}O_7N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Aus Prune (S. 440) beim Erhitzen mit 3-Aminobenzoessäure in Gegenwart von Eisessig und Natriumacetat auf 100–120° (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 75, 199; 77, 502; vgl. a. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 178841; C. 1907 I, 777; *Frdl.* 8, 510). — Grüne Nadeln (aus verd. Essigsäure). Löslich in Eisessig mit blauer Farbe, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol,



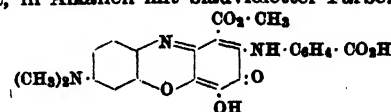
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

unlöslich in Benzol; löslich in Alkalilaugen (Gr., Bo.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach Rotbraun umschlägt, und in Ammoniak mit rotvioletter Farbe (Gr., Bo.).

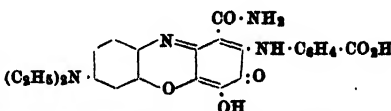
**7-Diäthylamino-3-[3-carboxy-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{24}H_{23}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus der Base des Cölestinblaus B (S. 443) beim Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Eisessig und Natriumacetat auf 100–120° (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 504). — Grüne Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Rotbraun umschlägt, in Alkalien mit blauvioletter Farbe.



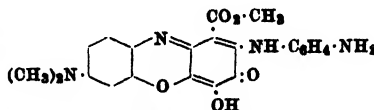
**7-Dimethylamino-3-[4-carboxy-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{23}H_{23}O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus Prune (S. 440) und 4-Amino-benzoesäure analog der vorangehenden Verbindung (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 503; vgl. a. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 178841; C. 1907 I, 777; *Frdl.* 8, 510). — Bronzeschimmernde Nadeln (aus verd. Essigsäure). Löst sich in Wasser mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Rotviolett umschlägt (Du., Hv.).



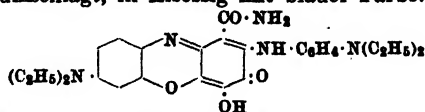
**7-Diäthylamino-3-[4-carboxy-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{24}H_{23}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus der Base des Cölestinblaus B (S. 443) beim Erhitzen mit 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Eisessig und Natriumacetat auf 100–120° (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 504). — Grüne Nadeln (aus Eisessig + Alkohol).



**7-Dimethylamino-3-[4-amino-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{22}H_{20}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus der Base des Prune (S. 440) beim Kochen mit p-Phenyldiamin in Alkohol (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 508). — Krystalle (aus Eisessig). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach Rotbraun umschlägt, in Eisessig mit blauer Farbe.



**7-Diäthylamino-3-[4-diäthylamino-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{27}H_{29}O_5N_5$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus der Base des Cölestinblaus B (S. 443) beim Kochen mit N,N-Diäthyl-p-phenyldiamin in Alkohol (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 509). — Schwärzliche, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Die Lösung in Eisessig ist blau. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen nach Rotbraun umschlägt, in verd. Säuren mit roter Farbe, die bei stärkerem Verdünnen in Blau übergeht.

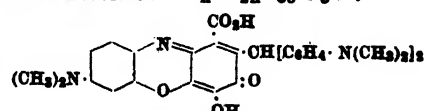


**7-Dimethylamino-3-[4'-amino-diphenyl-(4)]-amino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{31}H_{29}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Aus der Base des Prune (S. 440) beim Kochen mit Benzidin in Alkohol (GRANDMOUGIN, BODMER, *J. pr.* [2] 77, 509). — Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol und Alkohol). Löslich in Chloroform mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter und in verd. Säure mit roter Farbe. Fast unlöslich in Alkalien.



## b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-33} O_5 N$ .

**7-Dimethylamino-1-oxy-3-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)**  $C_{32}H_{33}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>, bezw. desmotrope Formen. —  $C_{31}H_{32}O_5N_4 + 2 HCl$ . *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Gallocyaninhydrochlorid (S. 438) mit Tetramethyl-4,4'-diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698)



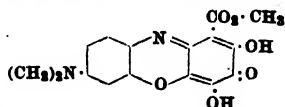
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

in Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure (MÖHLAU, KLOPPER, B. 32, 2158). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Löst sich in Wasser mit blavioletter, in Eisessig mit kornblumenblauer, in konz. Schwefelsäure mit blauer und in verd. Säuren mit fuchsinroter Farbe. — Aus der wäßr. Lösung scheiden sich auf Zusatz von Alkalien dunkelblaue Flocken aus.

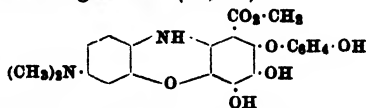
### 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**Aminoderivate der 1.2.3-Trioxo-phenoxazin-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_9O_6N$ .**

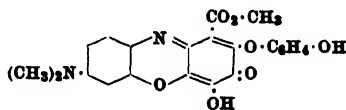
**7-Dimethylamino-1.3-dioxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, Oxyprune  $C_{15}H_{11}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.** B. Bei 24-stdg. Kochen von Prune-anilid (S. 444) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure und anschließender Oxydation der entstandenen Leukoverbindung mit Luft (GRANDMOUGIN, BODMER, B. 41, 609; vgl. DURAND, HUGUÉNIN & Co., D. R. P. 198181; C. 1908 I, 1958; *Frdl.* 9, 236). — Grüne Krystalle. Löslich in Alkohol mit rotvioletter, in Eisessig mit blavioletter und in Xylol mit fuchsinroter Farbe (G., B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen gelbbraun, die Lösung in verd. Alkalien ist rot und wird beim Neutralisieren blau (G., B.). — Gibt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid 7-Dimethylamino-1.3-di-benzolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester (s. u.) (G., B.). — Liefert auf Chrombeize ein grünstichiges Blau (G., B.).



**7-Dimethylamino-1.3-dioxy-3-[3-oxy-phenox]-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester  $C_{25}H_{20}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel.** B. Beim Erhitzen von Prune (S. 440) mit Resorcin und Salzsäure auf dem Wasserbad und Zersetzen des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumacetat (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 69; C. 1902 I, 940). — Gelbe Flocken. — Oxydiert sich beim Einleiten von Luft in die schwach alkal. Lösung zu 7-Dimethylamino-1-oxy-3-[3-oxy-phenox]-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester (s. u.). —  $C_{25}H_{20}O_7N_2 + HCl$ . Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). Löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

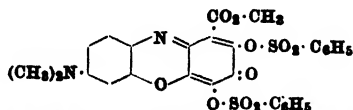


**7-Dimethylamino-1-oxy-3-[3-oxy-phenox]-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester  $C_{25}H_{18}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.** B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Einleiten von Luft in die schwach alkalische Lösung (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 69; C. 1902 I, 939). — Schwarzblaue Flocken. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer, in verd. Mineralsäuren nur spurenweise mit carminroter Farbe. — Bei längerem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man die nachfolgende Verbindung.



Verbindung  $C_{30}H_{20}O_{11}N_2$  (vielleicht 10-Acetyl-7-dimethylamino-3-[3-acet-oxy-phenox]-1.2-diacetoxy-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} N(CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} \cdot C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ). B. Aus der vorangehenden Verbindung bei längerem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MÖHLAU, KLIMMER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 70; C. 1902 I, 940). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 275°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther. — Wird von alkoh. Kalilauge schon in der Kälte verseift.

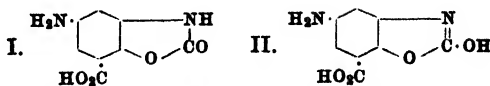
**7-Dimethylamino-1.3-di-benzolsulfonyloxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester  $C_{28}H_{22}O_{10}N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.** B. Aus Oxyprune (s. o.) in Soda-Lösung bei der Einw. von Benzolsulfochlorid (GRANDMOUGIN, BODMER, B. 41, 610). — Tafeln (aus Xylol), grüne Nadeln (aus Essigester). Die Lösungen zeigen rote Fluoreszenz. Sehr schwer löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen nach Rot und bei längerem Aufbewahren nach Grün umschlägt.



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368—372.

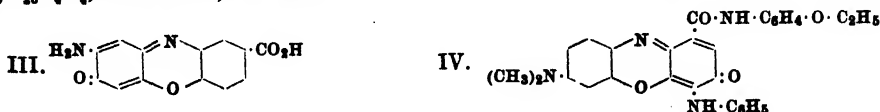
## K. Amino-oxo-carbonsäuren.

**5-Amino-benzoxazolone-carbonsäure-(7)** bzw. **5-Amino-2-oxo-benzoxazol-carbonsäure-(7)**  $C_7H_5O_3N_2$ , Formel I bzw. II. B. Bei der Reduktion von 5-Nitro-benzoxazolone-carbonsäure-(7) (S. 344) mit Zinn und heißer Salzsäure (WEISS, D. R. P. 90206; C. 1897 I, 576; *Frdl.* 4, 159). — Nadeln mit  $1 H_2O$ . F:  $252^\circ$ . Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.



**6-Amino-phenoxazon-(7)-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_9O_4N_3$ , Formel III, s. S. 438.

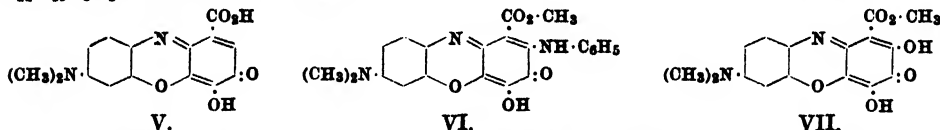
**7-Dimethylamino-1-anilino-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-p-phenetidid**  $C_{23}H_{25}O_4N_4$ , Formel IV, s. S. 438.



## L. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)**, Gallocyanin  $C_{15}H_{13}O_5N_3$ , Formel V, s. S. 438.

**7-Dimethylamino-3-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{21}H_{19}O_5N_3$ , Formel VI, s. S. 444.



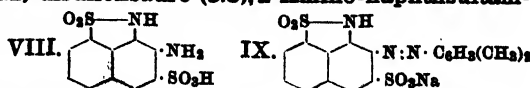
**7-Dimethylamino-1,3-dioxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester**, Oxypurone  $C_{16}H_{14}O_6N_3$ , Formel VII, s. S. 447.

## M. Amino-sulfonsäuren.

### Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

#### a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4NS$ .

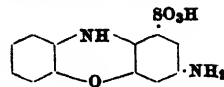
**Sultam der Naphthylendiamin-(1,2)-disulfonsäure-(3,8), 2-Amino-naphthsultam-sulfonsäure-(3)**  $C_{16}H_{13}O_4N_2S_2$ , Formel VIII. B. Man setzt eine wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes des Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3,8)-amids-(8) (Bd. XI, S. 278) mit einer m-Xylol-diazoniumchlorid-(4)-Lösung (Bd. XVI, S. 507) in der Kälte um, kocht den entstandenen Azofarbstoff mit Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung und reduziert den entstandenen Farbstoff, dem vielleicht Formel IX zukommt, mit Zinnchlorür (BERNTSEN, B. 23, 3094; vgl. BASF, D. R. P. 57484, 57907; *Frdl.* 3, 537, 538). — Nadeln mit  $2 H_2O$  (Bz.). Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe und wird hieraus durch Säuren wieder gefällt (Bz.). — Gibt bei längerem Kochen mit Phenanthrenchinon ein Azin (Bz.).



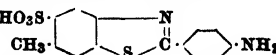
<sup>1)</sup> Zur Formulierung, vgl. Einleitung, S. 368–372.

b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n-15}O_4NS$ .

**2-Amino-phenoxazin-sulfonsäure-(4)**  $C_{12}H_{10}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des Natriumsalzes der 2-Nitrophenoxazin-sulfonsäure-(4) mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedender wäßriger Lösung (ULLMANN, A. 386, 117). — Fast farblose Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Oxydiert sich an der Luft.

c) Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n-17}O_4NS$ .

**6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol-sulfonsäure-(5P)**, „Dehydro-thio-p-toluidin-sulfonsäure“  $(?)HO_3S \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{NH}_2$ ,  $C_{14}H_{11}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. a. BOGERT, BERGEM, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 10 [1924], 320; *C.* 1924 II, 1920. — *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol (S. 376) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure (70%  $SO_3$ ) (GREEN, B. 22, 971; vgl. a. KALLE & Co., D. R. P. 92011; *Frdl.* 4, 824). — Gelbe Nadeln mit 1  $H_2O$  oder orangefarbene Blätter mit 2  $H_2O$ . Schwer löslich in heißem Wasser (GR.). — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit, Kaliumferricanid oder Bleidioxid Chloramingelb (S. 457) (BAYER & Co., D. R. P. 65402; *Frdl.* 3, 752).

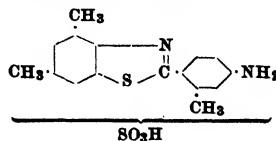


Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 53935; *Frdl.* 2, 296; D. R. P. 65402, 69265, 74059, 74060, 73349; *Frdl.* 3, 752, 753, 756, 757, 759; D. R. P. 83523, 86420, 88846, 92708, 96768; *Frdl.* 4, 839, 841, 843, 844, 845; CASSELLA & Co., D. R. P. 81843; *Frdl.* 4, 837; Clayton Aniline Co., D. R. P. 51331; *Frdl.* 2, 294; D. R. P. 113514; *C.* 1900 II, 703; *Frdl.* 6, 1028; DAHL & Co., D. R. P. 48465; *Frdl.* 2, 294; D. R. P. 57095; *Frdl.* 3, 749; Farb. W. Muhlheim, D. R. P. 99575; *C.* 1899 I, 159; *Frdl.* 5, 642; vgl. GREEN, *Soc.* 85, 1425; GEIGY & Co., D. R. P. 56593; *Frdl.* 3, 747; D. R. P. 100613; *C.* 1899 I, 717; *Frdl.* 5, 644; Höchster Farb., D. R. P. 98761; *C.* 1898 II, 949; *Frdl.* 5, 609; D. R. P. 100781; *C.* 1899 I, 717; *Frdl.* 5, 610; vgl. a. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 80ff.; *Schultz*, *Tab.*, 7. Aufl., No. 269, 272, 275, 277, 278, 280, 281, 290, 417, 718, 719, 935. Überführung in lichtempfindliche Farbstoffe, die zur Erzeugung photographischer Bilder dienen können: GREEN, CROSS, BEVAN, D. R. P. 56606; *Frdl.* 2, 559.

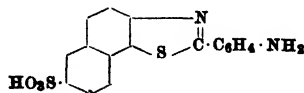
$NH_4C_{14}H_{11}O_4N_2S + H_2O$ . Plättchen. Schwer löslich in heißem Wasser (GR.).

**6-Methyl-2-[4-(3-amino-benzamino)-phenyl]-benzthiazol-sulfonsäure-(5P)**  $C_{21}H_{17}O_4N_3S = (HO_3S)(CH_3)C_6H_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der vorangehenden Verbindung durch Einw. von 3-Nitrobenzoylchlorid in alkal. Lösung bei 70–80° und anschließende Reduktion des entstandenen Mono-[3-nitro-benzoyl]-derivats mit Eisenfeile und Essigsäure bei 80–100° (BAYER & Co., D. R. P. 163040; *C.* 1905 II, 1141; *Frdl.* 3, 121; RUGGLI, *PESTALOZZI, Helv.* 9 [1926], 376). — Zieht farblos auf Baumwolle auf und läßt sich auf der Faser diazotieren und kuppeln (BAY. & Co.; vgl. a. RU., PE.). —  $NaC_{21}H_{16}O_4N_3S + 2H_2O$  (RU., PE.). Hellgelbe Krystalle. F: 92–93° (RU., PE.).

**[4,6-Dimethyl-2-(4-amino-2-methyl-phenyl)-benzthiazol-sulfonsäure-(x)]**, „Dehydro-thio-m-xylidin-sulfonsäure“  $C_{16}H_{16}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dehydro-thio-m-xylidin (S. 378) bei gelindem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 65230; *Frdl.* 3, 763; vgl. a. DAHL & Co., D. R. P. 61742; *Frdl.* 3, 764). — Braungelber Niederschlag. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA; D. & Co.

d) Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n-23}O_4NS$ .

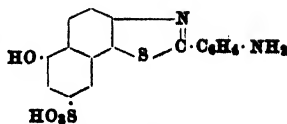
**2-[3-Amino-phenyl]-[naphtho-2':4.5-thiazol-sulfonsäure-(6')<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{13}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) 3-Nitro-benzaldehyd einwirken und kocht die Lösung der entstandenen, nicht näher beschriebenen Nitrobenzalverbindung mit Alkalipolysulfid (BAYER & Co., D. R. P. 165126; *C.* 1905 II, 1755; *Frdl.* 3, 186). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.



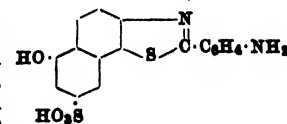
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

## N. Amino-oxy-sulfonsäuren.

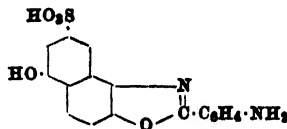
**5'-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-2':1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7')<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{15}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 3-Nitro-benzaldehyd analog der vorangehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 165126; *C.* 1905 II, 1755; *Frdl.* 8, 186). — Bläßgelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: B. & Co., D. R. P. 166903; *C.* 1906 I, 519; *Frdl.* 8, 695.



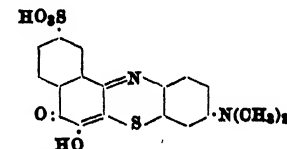
**5'-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-[naphtho-2':1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7')<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{15}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 4-Nitro-benzaldehyd analog den beiden vorangehenden Verbindungen (BAYER & Co., D. R. P. 165126; *C.* 1905 II, 1755; *Frdl.* 8, 186). Beim Kochen von 6-[4-Nitro-benzylamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 825) mit Natriumpolysulfid-Lösung (B. & Co., D. R. P. 165127; *C.* 1905 II, 1755; *Frdl.* 8, 188). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 166903; *C.* 1906 I, 519; *Frdl.* 8, 695.



**5'-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1':2':4.5-oxazol]-sulfonsäure-(7')<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{15}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5'-Oxy-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1':2':4.5-oxazol]-sulfonsäure-(7') (S. 358) bei der Reduktion mit Eisen und siedender verdünnter Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 165102; *C.* 1905 II, 1761; *Frdl.* 8, 693). — Gibt mit Diazoverbindungen rote, violette und blaue Azofarbstoffe.



**7-Dimethylamino-1-oxy-4'-sulfo-[benzo-1':2':3.4-phenothiazon-(2)]**  $C_{19}H_{19}O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>). *B.* Man löst das Kaliumsalz der 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) und Natriumthiosulfat in Wasser bei 80–90° und versetzt mit einer Lösung von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in heißer verdünnter Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 84233; *Frdl.* 3, 1014). Aus 7-Dimethylamino-1-oxy-3.4-benzo-phenothiazon-(2) (S. 424) beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf 80° bis 100° (B. & Co., D. R. P. 83046; *Frdl.* 3, 1011). Bei der Einw. von S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 557) auf das Kaliumsalz der Naphtho-quinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat bei 70–100° (B. & Co., D. R. P. 84233). — Färbt chromgebeizte Wolle, Baumwolle und Seide blau (*Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1048). — Natriumsalz. Metallglänzende Krystalle. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 83046).



## VI. Hydroxylamine.

### A. Hydroxylaminoderivate der Stammkerne.

**2-[N-Phenyl-hydroxylamino]-2-methyl-pentanon-(4)-[isoxim-N-phenyläther]**  $C_{18}H_{25}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(O) \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XV, S. 6.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. Einleitung, S. 368–372.

## B. Oxy-hydroxylamine.

### 1. Hydroxylaminoderivate der Monoxy-Verbindungen.

Hydroxylaminoderivate des 3-[4-Oxy-phenyl]-isoxazols  $C_9H_7O_3N$ .

4-Hydroxylamino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol bzw. 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim  $C_{10}H_{10}O_3N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.

$\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  <sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4511) mit 16%iger methylalkoholischer Kalilauge (WIELAND, SEMPER, A. 358, 65). — Nadeln (aus Methanol). F: 172° (Zers.) (W., S.), 182° (Zers.) (PONZIO, TORRES, G. 59 [1929], 465). Unlöslich in Soda-Lösung (W., S.). — Wird von Permanganat nicht oxydiert (W., S.). Reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (W., S.). Beim Erwärmen mit Alkalien erhält man Anissäurenitril und Ammoniak (W., S.; P., T.).

O-Methylderivat  $C_{11}H_{12}O_3N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.

$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit 2 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung (WIELAND, SEMPER, A. 358, 66). — Nadeln (aus Methanol). F: 107—108° (W., S.), 108° (PONZIO, TORRES, G. 59 [1929], 466).

O-Benzoylderivat  $C_{17}H_{14}O_4N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der zweitvorangehenden Verbindung durch Benzoylieren in alkal. Lösung (WIELAND, SEMPER, A. 358, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (W., S.), 147° (PONZIO, TORRES, G. 59 [1929], 466).

### 2. Hydroxylaminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

Hydroxylaminoderivate des 3-[3,4-Dioxy-phenyl]-isoxazols  $C_9H_7O_5N$ .

4-Hydroxylamino-3-[3,4-dimethoxy-phenyl]-isoxazol bzw. 3-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim  $C_{11}H_{12}O_5N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.

$\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  <sup>2)</sup>. B. Bei kurzem Erwärmen von Methyl-[3,4-dimethoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4529) mit alkoh. Kalilauge (MALAGNINI, G. 24 II, 10). — Krystalle (aus Benzol). F: 171—172° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester. Leicht löslich in Kalilauge. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

O-Acetylderivat  $C_{13}H_{14}O_6N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (MALAGNINI, G. 24 II, 11). — Nadeln (aus Aceton). F: ca. 115°.

<sup>1)</sup> Wird nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PONZIO, TORRES, G. 59, 463 als 5-Oxy-4-imino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin  $\text{HN} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  aufgefaßt.

<sup>2)</sup> Wird nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PONZIO, TORRES, G. 59, 463 als 5-Oxy-4-imino-3-[3,4-dimethoxy-phenyl]-isoxazolin  $\text{HN} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  aufgefaßt.



## C. Oxo-hydroxylamine.

### 1. Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen.

4-Hydroxylamino-5-oximinomethyl-isoxazol  $C_4H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C - CH \\ HO \cdot N : CH \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$   
ist desmotrop mit 4-Oximino-5-oximinomethyl-isoxazolin, S. 256.

4-Hydroxylamino-3-methyl-5-acetyl-isoxazol  $C_6H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C - C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Methyl-5-acetyl-isoxazolon-(4)-oxim, S. 257.

4-Hydroxylamino-3-phenyl-5-benzoyl-isoxazol  $C_{16}H_{13}O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-5-benzoyl-isoxazolon-(4)-oxim, S. 281.

### 2. Hydroxylaminoderivate der Dio-oxo-Verbindungen.

4-Hydroxylamino-3-methyl-5-oximinoacetyl-isoxazol  $C_6H_7O_4N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C - C \cdot CH_3 \\ HO \cdot N : CH \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Methyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim, S. 286.

### 3. Hydroxylaminoderivate der Trio-oxo-Verbindungen.

4-Hydroxylamino-3-oximinomethyl-5-oximinoacetyl-isoxazol  $C_6H_7O_5N_4 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C - C \cdot CH : N \cdot OH \\ HO \cdot N : CH \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Oximinomethyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim, S. 289.

## D. Hydroxylamino-oxo-carbonsäuren.

4-Hydroxylamino-3-methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazol bzw. 3-Methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazolon-(4)-oxim  $C_{12}H_{11}O_4N_5 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C - C \cdot CH_3 \\ HO \cdot N : C - C \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C \cdot O \cdot N$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot HC \cdot O \cdot N$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Methyl-5-oximinoacetyl-isoxazolon-(4)-oxim (S. 286) in Natronlauge unter Eiskühlung (SCHOLL, BAUMANN, B. 30, 1305). Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 208° (Zers.).

## VII. Hydrazine.

### A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.

2-Phenylhydrazino-5-methyl-4<sup>2</sup>-thiazolin  $C_{10}H_{13}N_3S = \begin{array}{c} H_3C - N \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$   
ist desmotrop mit 5-Methyl-thiazolidon-(2)-phenylhydrazon, S. 148.

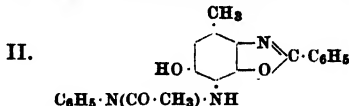
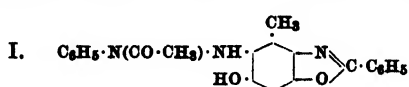
N,N'-Bis-[5-methyl-4<sup>2</sup>-thiazoliny]-(2)-hydrazin  $C_8H_{14}N_4S_2 = \begin{array}{c} H_3C - N \quad N - CH_3 \\ CH_3 \cdot HC \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$  ist desmotrop mit Bis-[5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin, S. 149.

**N.N'-Bis-[4-methyl-3-äthyl-isoxazolyl-(5)]-hydrazin**  $C_{15}H_{18}O_2N_4 =$   
 $C_2H_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit Bis-[4-methyl-3-äthyl-isoxazoliny-  
 liden-(5)]-hydrazin, S. 163.

**4-Nitroso-3-phenylhydrazino-5-phenyl-isoxazol**  $C_{15}H_{12}O_2N_3 =$   
 $ON \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) - \overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-phenyl-  
 hydrazon, S. 203.

## B. Oxy-hydrazine.

**5(oder 7)-[β-Phenyl-β-acetyl-hydrazino]-6-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol**  $C_{21}H_{18}O_2N_2$ , Formel I oder II. B. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 5(oder 7)-Benzol-



azo-6-acetoxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol mit Zinkstaub und Eisessig (HENRICH, M. 19, 504). — Blättchen (aus Eisessig). F: 184—185°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit stahlblauer Fluoreszenz.

## VIII. Azo-Verbindungen.


(Verbindungen, die vom Typus  $R \cdot N:NH$  abgeleitet werden können;  
 vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Zur Nomenklatur vgl. Bd. XVI, S. 1—6.

### A. Azoderivate der Stammkerne.

**Benzolazo - [N-methyl-isoacetaldoxim]**  $C_9H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_3) - N \cdot \text{CH}_3$

bezw.  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_3):N(\text{O}) \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Neben wenig Benzol-azoacetaldoximmethyläther bei der Einw. von Diazomethan auf Benzolazoacetaldoxim (Bd. XVI, S. 14) in Äther oder zweckmäßiger beim Kochen der Natriumverbindung des Benzolazoacetaldoxims mit Methyljodid in Benzol (BAMBERGER, FREI, B. 35, 750, 751; vgl. VOSWINKEL, B. 32, 2490; 35, 1011; B., B. 35, 758). — Orangefarbene Nadeln. F: 96—96,5° (B., F.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Petroläther. Die Lösung in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ist dunkelrot (B., F.). — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid (B., F.). Beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure entstehen Anilin und Phenylhydrazin (B., F.). Bei der Einw. von Zinnchlorür auf Benzolazo-[N-methyl-isoacetaldoxim] in Alkohol bis zur Entfärbung erhält man β-[α-Methylimino-äthyl]-phenylhydrazin (V., B. 32, 2490, 2770; 35, 3272). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol (B., F.).

**Thiazol- <3 azo 4> -resorcin**  $C_9H_7O_2N_2S =$    $B.$  Aus

2-Amino-thiazol (S. 155) durch Diazotieren und Kuppeln mit Resorcin (TRAUMANN, A. 249, 40). — Braune, kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Die Lösung in wäßr. Ammoniak ist dunkelrot.

**Anilin- <4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-isoxazol]**  $C_{16}H_{14}ON_4 =$   
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Acetanilid- <4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-  
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$   
isoxazol] mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge (Bülow, Busse, B. 39, 2463). — Gelbe Nadeln  
(aus Alkohol). F: 191°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser,  
Äther und Ligroin. Löslich in verd. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

**Acetanilid- <4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-isoxazol]**  $C_{16}H_{14}O_2N_4 =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-acetamino-  
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$   
phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan mit Hydroxylamin in Alkohol (Bülow, Busse, B. 39,  
2463). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (Zers.). Löslich mit goldgelber Farbe in Alkohol,  
Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin, kaum löslich in Wasser. Die  
rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Wasser entfärbt.

**[1-(Acetylcarbäthoxymethylen-hydrazino)-benzol]- <4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-  
isoxazol]** (**[3-Methyl-5-phenyl-isoxazol]- <4 azo 1> - benzol-4-azo- acetessigsäure-  
äthylester**)  $C_{22}H_{21}O_4N_5 =$   
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CO \text{---} C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$  bzw. desmotrope  
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$

Form. B. Man behandelt Anilin- <4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-isoxazol] bei 15° mit Natrium-  
nitrit und Salzsäure und kuppelt die entstandene Diazoniumsalz-Lösung mit Acetessigester  
in alkoh. Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (Bülow, Busse, B. 39, 2464). — Orange-  
farbene Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform  
und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. Die Lösung in heißer verdünnter Natronlauge  
ist rotviolett und scheidet nach einigem Stehenlassen rotviolette Flocken ab. Die Lösung  
in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

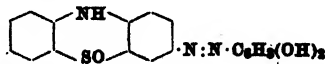
**{[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)-hydrazino]-benzol}- <4 azo 4> -  
[3-methyl-5-phenyl-isoxazol]** (**[1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]- <4 azo 1> - benzol-  
<4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-isoxazol]**)  $C_{26}H_{21}O_2N_7 =$   
 $CH_3 \cdot C \text{---} C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. B. Beim Er-  
 $N : N (C_6H_5) \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O$   $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$

wärmen von [1-(Acetylcarbäthoxymethylen-hydrazino)-benzol]- <4 azo 4> - [3-methyl-5-phenyl-  
isoxazol] mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (Bülow, Busse, B. 39, 2465).  
Beim Kochen von [Acetyl-benzoyl-methylen]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-  
p-phenylendihydrazin (Bd. XXIV, S. 331) mit Hydroxylamin und Alkohol (B., B., B. 39,  
2466). — Hellrote Nadeln (aus Nitrobenzol durch Alkohol oder Eisessig). F: 205—206°  
(Zers.). Unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Aceton,  
Benzol und Chloroform, leicht in Nitrobenzol. Unlöslich in Natronlauge und konz. Salzsäure.  
Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

**[4-Nitro-benzol]- <1 azo 4> - [3 (oder 5) - methyl-5 (oder 3) - phenyl - isoxazol]**  
 $C_{16}H_{11}O_3N_4 =$   
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$  oder  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$ . B. Beim  
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$   $CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$   
Kochen von [4-Nitro-benzolazo]-benzoylacetone (Bd. XV, S. 474) mit Hydroxylamin-hydro-  
chlorid in verd. Alkohol (Bülow, B. 32, 2648). — Orangefarbene Nadeln. F: 192—193°.  
Sehr leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, leicht in siedendem Eisessig, löslich  
in Alkohol und Äther.

**[4-Nitro-benzol]- <1 azo 4> - {3 (oder 5) - methyl-5 (oder 3) - [4-nitro-phenyl]-isoxazol}**  
 $C_{16}H_{11}O_5N_5 =$   
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$  oder  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim  
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$   $CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot N$   
Kochen von  $\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-butan (Bd. XV,  
S. 474) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Eisessig (Bülow, B. 32, 2648). — Braune Nadeln.  
F: 172°.

**[Phenthiazin-9-oxyd]- <2 azo 4> - resorcin, „Resor-  
cinazothiodiphenylaminsulfoxyd“**  $C_{18}H_{13}O_3N_3S$ , s.  
nebenstehende Formel. B. Aus diazotiertem 2-Amino-  
phenazethioniumchlorid und Resorcin in wäBriger, etwas Natriumacetat enthaltender Lösung  
(KERRMANN, A. 323, 65). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Unlöslich in Wasser.  
Die Lösung in verd. Natronlauge ist fuchsinrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün,  
sie wird auf Zusatz von Wasser zunächst blau und verbleicht dann.



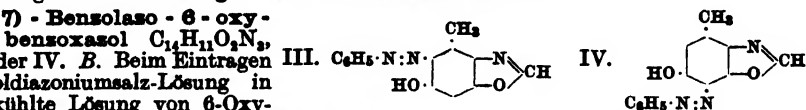
## B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

5 (oder 7) - Benzolazo - 6 - oxy - 2 - methyl - benzoxazol  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ , Formel I oder II.  
B. Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in eine stark gekühlte, alkalische



Lösung von 6-Oxy-2-methyl-benzoxazol (HENRICH, WAGNER, B. 35, 4206). — Goldglänzende Blättchen (aus Methanol). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

5 (oder 7) - Benzolazo - 6 - oxy - 4 - methyl - benzoxazol  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ , Formel III oder IV. B. Beim Eintragen in eine gut gekühlte Lösung von 6-Oxy-4-methyl-benzoxazol in Natronlauge (HENRICH, M. 19, 516). — Purpurrote Blättchen (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Aceton und warmem Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.



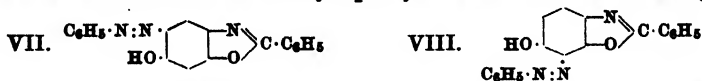
5 (oder 7) - Benzolazo - 6 - oxy - 2,4 - dimethyl - benzoxazol  $C_{16}H_{13}O_2N_3$ , Formel V oder VI.  
B. Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in eine stark gekühlte, alkalische



Lösung von 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoxazol (HENRICH, M. 19, 512). — Braungelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116—118°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

4 - Benzolazo - 5 - oxy - 3 - phenyl - isoxazol  $C_{15}H_{11}O_2N_3$  =  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \text{---} C_6H_5 \\ \text{HO} \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin, S. 270.

5 (oder 7) - Benzolazo - 6 - oxy - 2 - phenyl - benzoxazol  $C_{19}H_{15}O_2N_3$ , Formel VII oder VIII.  
B. Aus Benzoldiazoniumchlorid und 6-Oxy-2-phenyl-benzoxazol in alkal. Lösung (HENRICH,



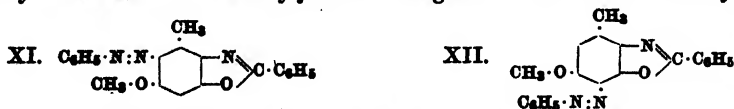
WAGNER, B. 35, 4202). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb.

5 (oder 7) - Benzolazo - 6 - oxy - 4 - methyl - 2 - phenyl - benzoxazol  $C_{20}H_{15}O_2N_3$ , Formel IX oder X. B. Aus Benzoldiazoniumchlorid und 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol in alkal.



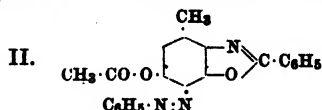
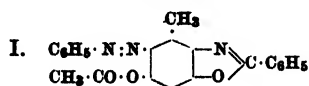
Lösung in der Kälte (HENRICH, M. 19, 500). — Dunkelbraungelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot. —  $C_{20}H_{15}O_2N_3 + HCl$ . Sehr unbeständig.

Methyläther  $C_{21}H_{17}O_2N_3$ , Formel XI oder XII. B. Aus 5 (oder 7) - Benzolazo - 6 - oxy - 4 - methyl - 2 - phenyl - benzoxazol und Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat-Lösung



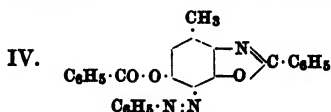
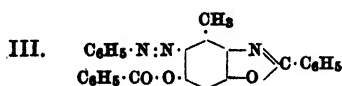
(HENRICH, M. 19, 506). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Sehr schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol, löslich in Äther und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol.

**Acetylderivat**  $C_{22}H_{17}O_2N_3$ , Formel I oder II. B. Aus 5(oder 7)-Benzolazo-6-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (HENRICH,



M. 19, 502). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 182—183°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Benzol, Essigester und heißem Eisessig, schwer in Ligroin, kaltem Alkohol und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig + Alkohol 5(oder 7)-[ $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]-6-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol.

**Benzoylderivat**  $C_{27}H_{19}O_2N_3$ , Formel III oder IV. B. Aus 5(oder 7)-Benzolazo-6-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzoxazol beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder

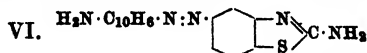


beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 180° (HENRICH, M. 19, 505). — Hellbraungelbe Prismen (aus Alkohol). F: 171°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol und Petroläther.

## C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

### 1. Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.

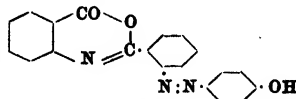
[2-Imino-benzthiazolin]-<5-azo 1>-naphthylamin-(2) bzw. [2-Amino-benzthiazol]-<5-azo 1>-naphthylamin-(2)  $C_{17}H_{13}N_3S$ , Formel V oder VI. B. Durch Diazotieren



von 2,5-Diamino-benzthiazol und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthylamin (H., A. MÜLLER, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 360; C. 1906 II, 1587). — Dunkelvioletten Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Färbt Baumwolle rötlichgelb.

**4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazolon-(5)**  $C_{18}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot HC \cdot \text{C} \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin, S. 270.

„Benzoylanthranil-azo-phenol“  $C_{20}H_{13}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. B. Beim Diazotieren von Anhydro-anthranoylanthranilsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in eine alkal. Phenol-Lösung (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 132). — Rote Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalilösungen und Soda-Lösung.



### 2. Azoderivate der Trioxo-Verbindungen.

**3-Methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $C_{13}H_{11}O_4N_3 = HO \cdot N \cdot C \cdot \text{C} \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-3-methyl-5-[oximino-benzolazo-acetyl]-isoxazol, S. 452.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (S. 221) angeführte Literatur.

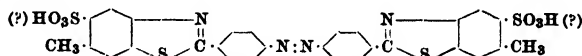
## D. Azoderivate der Carbonsäuren.

**4-Benzolazo-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(3)**  $C_{16}H_{11}O_3N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} C \cdot CO_2H \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Neben dem Äthylester (s. u.) beim Erhitzen von Benzolazo-  
 benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. XV, S. 381) mit salzsaurem Hydroxylamin in  
 wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (Bülow, B. 37, 2205). — F: 217°. Schwer  
 löslich in Alkohol.

**Äthylester**  $C_{18}H_{15}O_3N_3 =$   $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. s. o. bei der freien Säure.  
 — Gelbe Nadeln. F: 99—100° (Bülow, B. 37, 2205). Leicht löslich in Alkohol. — Liefert  
 beim Erhitzen mit Kalilauge in verd. Alkohol Benzolazo-cyanacetophenon (Bd. XV, S. 368).

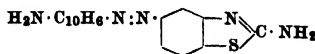
## E. Azoderivate der Sulfonsäuren.

**4,4'-Bis-[5(p)-sulfo-6-methyl-benzthiazolyl-(2)]-azo-benzol, Chloramingelb**  
 $C_{28}H_{20}O_6N_4S_4$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BOGÉRT, BERGEM, *Proc. National Acad. Sc. Wash.* 10 [1924], 318. — B. Aus dem Natriumsalz der 6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol-sulfonsäure-(5?) (S. 449) bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit, Kaliumferricyanid oder Bleidioxid in Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 65402; *Frdl.* 3, 752). —  $Na_4C_{28}H_{18}O_6N_4S_4$ . Braunes Pulver. Leicht löslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure mit brauner Farbe, unlöslich in konz. Natronlauge (BAY. & Co.). Löst sich in konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure mit rotbrauner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Braungelb umschlägt (BAY. & Co.). Färbt ungebeizte Baumwolle gelb (BAY. & Co.; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 935).



## F. Azoderivate der Amine.

**[2-Amino-benzthiazol]-<5azo1>-naphthylamin-(2)**  
 $C_{17}H_{13}N_3S$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit  
 [2-Imino-benzthiazolin]-<5azo1>-naphthylamin-(2), S. 456.



## IX. Diazo-Verbindungen.

**Thiazol-diasohydroxyd-(2), 2-Diazo-thiazol**  $C_3H_2ON_2S =$   
 $\begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C \cdot N:N \cdot OH \end{array}$   
 Vgl. 2-Nitrosimino-thiazolin, S. 155.

**4-Phenyl-thiazol-diasohydroxyd-(2)**  $C_9H_7ON_2S =$   
 $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C-N \\ \parallel \\ HC \cdot S \cdot C \cdot N:N \cdot OH \end{array}$  Vgl.  
 4-Phenyl-thiazolon-(2)-nitrosimid, S. 204.

**2-Diazo-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester**  $C_7H_7O_2N_2S =$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C-N \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N:N \cdot OH \end{array}$  Vgl. 2-Nitrosimino-4-methyl-thiazolin-carbonsäure-(5)-äthyl-  
 ester, S. 338.

## X. Azoxy-Verbindungen.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Azoxy-Verbindungen, Bd. XVI, S. 620.)

**4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-[5,5'-azoxyisoxasol]**  $C_{12}H_{16}O_2N_4 =$   

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} C \text{---} C \cdot CH_3, \quad CH_3 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} C \text{---} C \cdot C_2H_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \text{---} (N_2O) \text{---} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
*B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-3-äthyl-isoxazol-(5)-imid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (HANRIOT, *C. r.* 112, 797; *Bl.* [3] 5, 776). Aus Bis-[4-methyl-3-äthyl-isoxazolinylden-(5)]-hydrazin bei Einw. von Oxydationsmitteln (H., *Bl.* [3] 5, 776). — Gelbe Blättchen. F: 65–66° (H., *Bl.* [3] 5, 776). Verpufft oberhalb 100° (H., *C. r.* 112, 797; *Bl.* [3] 5, 776). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (H., *Bl.* [3] 5, 776). Unlöslich in Säuren; die Lösung in Alkalilauge ist rot (H., *C. r.* 112, 797; *Bl.* [3] 5, 776). — Liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak Bis-[4-methyl-3-äthyl-isoxazolinylden-(5)]-hydrazin (H., *Bl.* [3] 5, 776).

**N,N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-[4,4'-azoxyisobenzaldoxim]**  $C_{22}H_{20}O_2N_4 =$   

$$OHC \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CH \text{---} \text{O} \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$
 bzw.  $OHC \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot (O):$   
 $CH \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (ALWAY, *B.* 36, 793, 2307). Aus N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim (S. 32) bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure (A., *B.* 36, 2307; vgl. GATTERMANN, *B.* 29, 3039; A., *Am.* 28, 37, 38). Bei der Einw. von Luft auf 4-Hydroxylamino-benzaldehyd (A., *B.* 36, 2307). Bei der Kondensation von 4-Hydroxylamino-benzaldehyd mit p,p'-Azoxybenzaldehyd in konz. Schwefelsäure (A., *B.* 36, 2307). — Rot. Verpufft beim Erhitzen (A., *B.* 36, 794). Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (A., *Am.* 28, 38; *B.* 36, 794). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 4-Nitroso-benzaldehyd und p,p'-Azoxybenzaldehyd (A., *Am.* 28, 38; *B.* 36, 794, 2307). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure bei 100°; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, Salzsäure oder mit Eisessig entsteht p,p'-Azoxybenzaldehyd (A., *Am.* 28, 38; *B.* 36, 2308).

## XI. Triazene.

**Bis-[4-methyl-5-carboxy-thiasolyl-(2)]-triazene, 4,4'-Dimethyl-[2,2'-diasoamino-thiasol]-dicarbonsäure-(5,5')**  $C_{10}H_8O_4N_4S_2 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} C \text{---} N \quad N \text{---} C \cdot CH_3 \\ HO_2C \cdot \overset{\text{S}}{\parallel} C \cdot S \cdot \overset{\text{S}}{\parallel} C \cdot N \cdot H \cdot \overset{\text{S}}{\parallel} C \cdot S \cdot \overset{\text{S}}{\parallel} C \cdot CO_2H \end{array}$$
*Diese*  
 Konstitution ist vielleicht für die Azimidomethylthiazolcarbonsäure (S. 339) in Betracht zu ziehen.

## XII. C-Quecksilber-Verbindungen.

**3-Methyl-6-hydroxymercurimethyl-Δ<sup>1</sup>-dihydro-1,2-oxazin**  $C_6H_{11}O_2NHg =$   

$$H_3C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} C \cdot CH_3, \quad HO \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} C \cdot O \cdot N$$
 — Jodid  $C_6H_{10}ONIHg$ . *B.* Aus Allylaceton-oxim bei sukzessiver Behandlung mit Quecksilberacetat-Lösung und mit Kalilauge und Kaliumjodid (SAND, SINGER, *A.* 329, 180). Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther. Schwer löslich in kalter Kalilauge. Die alkoh. Lösung gibt mit Pikrinsäure, mit Salzsäure und mit Jod Niederschläge.

Verbindung  $C_8H_{15}O_2NHg = HO \cdot Hg \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ . — Verbindung des Bromids mit Quecksilberbromid  $C_8H_{14}ONBrHg + HgBr_2$ . B. Aus 2-Methyl-hepten-(2)-oxim-(6) (Bd. I, S. 743) bei sukzessiver Behandlung mit Quecksilberacetat und Kaliumbromid (SAND, SINGER, A. 329, 185). Krystalle (aus Methanol). F: 123°. Leicht löslich in Kalilauge. Beim Versetzen der alkal. Lösung mit überschüssigem Hydrazinsulfat scheidet sich nur die Hälfte des Quecksilbers als Metall ab. — Verbindungen des Jodids mit Quecksilberjodid:  $2C_8H_{14}ONIHg + HgI_2$ . B. Entsteht in Form zweier Isomerer bei sukzessiver Behandlung von 2-Methyl-hepten-(2)-oxim-(6) mit Quecksilberacetat in Wasser, Kaliumdicarbonat-Lösung und Kaliumjodid (SA., SR., A. 329, 183, 187). Höherschmelzende Form: Krystalle. F: 150° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Kalilauge. Niedrigerschmelzende Form: Krystalle. F: 114°. —  $C_8H_{14}ONIHg + HgI_2$ . B. Entsteht in Form zweier Isomerer bei sukzessiver Behandlung von 2-Methyl-hepten-(2)-oxim-(6) mit wäßr. Quecksilberacetat-Lösung und Kaliumjodid (SA., SR., A. 329, 183, 184). Höherschmelzende Form: Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (Zers.). In kaltem Alkohol schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form. Leicht löslich in Kalilauge. Niedrigerschmelzende Form: Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 94° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Kalilauge. Beide Formen scheiden beim Versetzen ihrer alkal. Lösungen mit überschüssigem Hydrazinsulfat nur die Hälfte des Quecksilbers als Metall ab. — Verbindung des Jodids mit Quecksilberjodid und Pikrinsäure  $2C_8H_{14}ONIHg + 2HgI_2 + C_6H_3O_7N_3$ . B. Aus der niedrigerschmelzenden Form der Verbindung  $C_8H_{14}ONIHg + HgI_2$  und Pikrinsäure in Alkohol (SA., SR., A. 329, 186). Krystallinischer Niederschlag. F: 78—80°.



## 18. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 2 O, 1 N)<sup>1</sup>).

### I. Stammkerne.

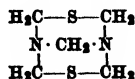
#### A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}O_2N$ .

##### 1. Dihydro-1.3.5-dioxazin $C_3H_5O_2N = H_2C \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > NH$ .

**5-Methyl-dihydro-1.3.5-dithiazin, Methyl-thioformaldin, Methyl-formothialdin**  
 $C_4H_7NS_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$ . B. Man sättigt 100 cm<sup>3</sup> einer etwa 10%igen wäßr. Formaldehyd-Lösung mit Schwefelwasserstoff, verdünnt mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer 30%igen Methylamin-Lösung; nach etwa 24 Stdn. leitet man Schwefelwasserstoff in das Reaktionsgemisch ein (WOHL, B. 19, 2346). Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in 1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamin (Bd. XXVI, S. 1) (DELÉPINE, Bl. [3] 15, 889; A. ch. [7] 9, 120). — Unangenehm riechende Nadeln (aus Äther). F: 65° (W.; D., Bl. [3] 15, 890; A. ch. [7] 9, 120). Siedet bei ca. 185° unter Zersetzung (W.). Flüchtig mit Wasserdampf (W.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 961,73 kcal/Mol (D., C. r. 136, 452). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Eisessig; löslich in verd. Mineralsäuren (W.). —  $C_4H_7NS_2 + HCl$ . Nadeln. F: 188° (Zers.) (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Hydroxymethylat**  $C_5H_{13}ONS_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Methyl-thioformaldin beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (WOHL, B. 19, 2346). — Jodid  $C_5H_{13}S_2N \cdot I$ . Nadeln. Schmilzt bei 161–163° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Ziemlich beständig gegen Kalilauge. —  $2C_5H_{13}S_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

**N - [Methylenamino - methyl] - thioformaldin** („Pentamethylendiamindsulfon“)  $C_5H_{15}N_2S_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3 \cdot N \cdot CH_3$ . DELÉPINE (A. ch. [7] 15, 571, 574) schrieb diese Konstitution einer Verbindung zu, der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MACHADO (C. 1930 I, 2421) und C. G. LE FÈVRE, R. I. W. LE FÈVRE (Soc. 1932, 1142, 2087) die nebenstehende Formel (s. Syst. No. 4620) erteilt wurde.



**2. 2.4.6-Trimethyl-dihydro-1.3.5-dioxazin, Paraldimin**  $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CH}(CH_3) \\ \text{O} \cdot \text{CH}(CH_3) \end{smallmatrix} > NH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine feuchte ätherische Lösung von N-Nitroso-paraldimin (S. 481); man zerlegt es mit Silberoxyd in äther. Suspension (CURTIUS, JAY, B. 23, 747). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Siedet fast unzersetzt bei ca. 140°;  $Kp_{140}$ : 88°;  $Kp_{17}$ : 73°. Schwer löslich in Wasser. — Geht beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr in ein feste glasige Masse von gleicher Zusammensetzung über. Bei Einw. von Wasser oder von Alkohol entstehen Paraldehyd und Ammoniak. Das Hydrochlorid liefert beim

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1.

Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung N-Nitroso-paraldimin. —  $C_6H_9O_2N + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Wird durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt.

**N-Chlor-paraldimin**  $C_6H_9O_2NCl = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} O \cdot CH(CH_3) \\ O \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > NCl$ . B. Bei Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf Aldehydammoniak (DELEPINE, *C. r.* 128, 106; *Bl.* [3] 21, 61). — Unbeständiges Öl von stechendem Geruch. Löslich in Äther.

**N-Nitroso-paraldimin**  $C_6H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} O \cdot CH(CH_3) \\ O \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > N \cdot NO$ . B. Aus Aldehydammoniak beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 744). — Citronengelbe Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Siedet bei ca. 170° unter starker Zersetzung;  $Kp_{760}$ : 95°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther N-Amino-paraldimin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man Paraldehyd. Leitet man in eine feuchte ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein, so entsteht das Hydrochlorid des Paraldimins. — Färbt FEHLINGsche Lösung in der Kälte smaragdgrün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe; die mit Wasser verd. Lösung wird bei Zusatz von Kalilauge tiefblau.

**N-Amino-paraldimin**  $C_6H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} O \cdot CH(CH_3) \\ O \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > N \cdot NH_2$ . B. Aus N-Nitroso-paraldimin beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Äther (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 750). — Öl von intensivem Geruch. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Paraldehyd und Hydrazin gespalten. —  $C_6H_{11}O_2N_2 + HCl$ . Äußerst hygroskopische Nadeln.

**2.4.6-Trimethyl-dihydro-1.3.5-dithiazin, Thioacetaldin, Acetothialdin, Thialdin**  $C_6H_{12}NS_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH(CH_3) \\ S \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > NH$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalisch-wässrige Lösung von Aldehydammoniak (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 61, 2). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG, *Ann. Phys.* 98 [1856], 605; *J.* 1856, 518; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 854).  $F$ : 43° (W., L.).  $D^{18}$ : 1,191 (W., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1260,28 kcal/Mol (DELEPINE, *C. r.* 136, 452). Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig (W., L.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther (W., L.). — Zersetzt sich bei der Destillation (W., L.). Thialdin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser Äthan- $\alpha$ -disulfonsäure und Essigsäure (GUARESCHI, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [3] 3 [1878], 445; *G.* 9, 77; *B.* 11, 1384, 1692). Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf Thialdin in salzsaure Lösung: FASBENDER, *B.* 20, 464. Beim Erwärmen mit überschüssiger verd. Schwefelsäure im Rohr auf dem Wasserbad erhält man  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd (Bd. XIX, S. 387) neben einer leicht löslichen Verbindung  $C_6H_{12}OS_2$  (?) (ERIKSSON, *Öf. Sv.* 1882, No. 2, S. 97; *Bl.* [2] 38, 129). Bei Einw. von Silbernitrat-Lösung in der Wärme entsteht Acetaldehyd (W., L.). Beim Kochen des Rhodanids (s. u.) mit Wasser erhält man monomolekularen Thioacetaldehyd,  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd und eine Verbindung  $C_6H_9NS_2$  (s. u.) (MARCKWALD, *B.* 19, 1827; BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1457). Thialdin liefert bei Einw. von Methyljodid in Äther N-Methyl-thialdin (M., *B.* 19, 2380). —  $C_6H_{12}NS_2 + HCl$ . Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (W., L.). Rhombisch (RAMMELSBERG, *Ann. Phys.* 98 [1856], 606; *J.* 1856, 518; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 855). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W., L.). Zersetzt sich beim Erhitzen (W., L.). —  $C_6H_{12}NS_2 + HBr$ . Prismen (BRUSEWITZ, CATHANDER, *J. pr.* [1] 98, 316). —  $C_6H_{12}NS_2 + HI$ . Kristalle (aus Äther oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser (BR., C.). —  $C_6H_{12}NS_2 + H_2SO_4$ . Rhombisch bipyramidal (RAMMELSBERG, *Ann. Phys.* 98 [1856], 607; *J.* 1856, 519; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 855). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.; BR., C.); leicht löslich in Äther (BR., C.), unlöslich in Äther (R.). —  $C_6H_{12}NS_2 + HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (W., L.). Zersetzt sich beim Erhitzen. —  $C_6H_{12}NS_2 + H_3PO_4 + H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (BR., C.). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Rhodanid  $C_6H_{12}NS_3 + CHNS$ . Nadeln.  $F$ : 132° (Zers.) (M., *B.* 19, 1826). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Zersetzung beim Kochen mit Wasser s. o.

Verbindung  $C_6H_9NS_3$  (vielleicht 6-Imino-2.4-dimethyl-1.3.5-trithian  $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH(CH_3) \\ S \cdot C(NH) \end{smallmatrix} > S$ ). B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Thialdin-rhodanid mit Wasser (MARCKWALD, *B.* 19, 1827). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol).  $F$ : 138°. Beginnt bei etwa 170° sich zu zersetzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol,

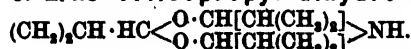
sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in heißem Ammoniak. —  $C_6H_5NS_2 + AgNO_3$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. —  $2C_6H_5NS_2 + PtCl_4$ . Krystalliner Niederschlag.

**2.4.5.6-Tetramethyl-dihydro-1.3.5-dithiasin, N-Methyl-thialdin**  $C_7H_{11}NS_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH(CH_3) \\ S \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von rohem monomolekularem Thioacetaldehyd (erhalten durch Zersetzung von Thialdin-rhodanid mit siedendem Wasser) mit wäßr. Methylamin-Lösung (MARCKWALD, B. 19, 2378). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Lösung von Acetaldehyd und Methylamin (M.). Bei Einw. von Methyljodid auf Thialdin in Äther (M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Mit Wasserdampf unter teilweiser Zersetzung flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther. — Zersetzung des Rhodanids in siedender wäßriger Lösung: M. —  $C_7H_{11}NS_2 + HCl$ . Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Rhodanid  $C_7H_{11}NS_2 + CHNS$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

**Hydroxymethylat**  $C_7H_{11}ONS_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH(CH_3) \\ S \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > N(CH_3)_2 \cdot OH$ . — Jodid  $C_7H_{11}S_2N \cdot I$ . B. Beim Behandeln von N-Methyl-thialdin mit Methyljodid und Äther (MARCKWALD, B. 19, 2381). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Barytwasser sowie beim Behandeln mit Silberoxyd.

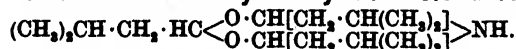
**2.4.6-Trimethyl-dihydro-1.3.5-diselenasin, Selenaldin**  $C_6H_9NSe_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} Se \cdot CH(CH_3) \\ Se \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > NH$ . B. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine mäßig konzentrierte Lösung von Aldehydammoniak (WÖHLER, LIEBIG, A. 61, 11). — Anfangs farblose Krystalle, die an der Luft gelb werden. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Lösungen zersetzen sich sofort.

### 3. 2.4.6-Triisopropyl-dihydro-1.3.5-dioxazin $C_{11}H_{21}O_2N =$



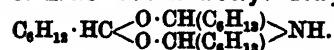
**2.4.6-Triisopropyl-dihydro-1.3.5-dithiasin, Thioisobutyraldin, Isobutyrothialdin („Isobutyraldin“)**  $C_{11}H_{21}NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ S \cdot CH[CH(CH_3)_2] \end{smallmatrix} > NH$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des aus Isobutyraldehyd und Ammoniak erhaltenen Reaktionsprodukts (PFRIFFER, B. 5, 700). — Krystalle (aus Äther). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

### 4. 2.4.6-Triisobutyl-dihydro-1.3.5-dioxazin $C_{15}H_{31}O_2N =$



**2.4.6-Triisobutyl-dihydro-1.3.5-dithiasin, Thioisovaleraldin, Isovalerthialdin („Valeraldin“)**  $C_{15}H_{31}NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \\ S \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \end{smallmatrix} > NH$ . B. Bei der Einw. von Ammoniak auf festen Thioisovaleraldehyd (Bd. I, S. 688) (SCHRÖDER, B. 4, 468). Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine wäßrig-ammoniakalische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (Bd. I, S. 686) (BEISSENHIRTZ, A. 90, 109). — Blättchen (aus Äther). F: 41° (SCHR.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (SCHR.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (SCHR.; B.). —  $C_{15}H_{31}NS_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol) (B.).

### 5. 2.4.6-Tri-n-hexyl-dihydro-1.3.5-dioxazin $C_{21}H_{43}O_2N =$



**2.4.6-Tri-n-hexyl-dihydro-1.3.5-dithiasin, Thioönanthaldin, Önanthothialdin**  $C_{21}H_{43}NS_2 = C_6H_{13} \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH(C_6H_{13}) \\ S \cdot CH(C_6H_{13}) \end{smallmatrix} > NH$ . B. Aus Önanthol beim Behandeln mit einer ziemlich konzentrierten wäßrigen Lösung von farblosem Schwefelammonium (SCHIFF, A. Spl. 6, 33). — Öl. D<sup>20</sup>: 0,896. Unlöslich in Wasser. —  $C_{21}H_{43}NS_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). —  $2C_{21}H_{43}NS_2 + H_2SO_4$ . Krystalle.

B. Stammkerne  $C_nH_{2n-5}O_2N$ .

Isosulfuraldoxim, Furfurisoaldoxim  $C_5H_4O_2N = \begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{HC} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}$ .

**N-Methyl-isosulfuraldoxim**  $C_6H_5O_2N = OC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$  bzw.  $OC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Furfuraldoxim beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2575, 2587). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Äther, Benzol oder Chloroform). F: 56°. Geht im Vakuum über Schwefelsäure in die wasserfreie Form über. Krystallisiert wasserfrei aus Chloroform, Benzol oder Äther in Tafeln vom Schmelzpunkt 91–92°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser.

**N-Phenyl-isosulfuraldoxim**  $C_{11}H_9O_2N = OC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$  bzw.  $OC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus Furfural und Phenylhydroxylamin in alkal. Lösung (EHRHARDT, *B.* 30, 2017). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91–92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, löslich in Wasser und Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht sowie beim Kochen mit Wasser.

**N-o-Tolyl-isosulfuraldoxim**  $C_{11}H_{11}O_2N = OC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3$  bzw.  $OC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus Furfural und o-Tolylhydroxylamin in alkal. Lösung (EHRHARDT, *B.* 30, 2018). — Gelbliche Tafeln (aus Ligroin). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht.

**N-Benzyl-isosulfuraldoxim**  $C_{13}H_{11}O_2N = OC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $OC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus  $\beta$ -Furfuraldoxim beim Behandeln mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (WEINER, *B.* 23, 2337; GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2577). Aus Furfural und Benzylhydroxylamin in Alkohol (W.). — Blättchen (aus Benzol, Äther oder Alkohol). F: 85° (G., Z.), 88° (W.). Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus wasserhaltigem Äther). F: 63° (G., Z.), 65° (W.).

**N-Aminoformyl-isosulfuraldoxim, Isosulfuraldoxim-N-carbonsäureamid, „Furfuralcarbamidoxim“**  $C_6H_5O_2N_2 = OC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  bzw.  $OC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Bei Einw. von Isooxyharnstoff (Bd. III, S. 96) auf Furfural in Gegenwart von etwas verd. Salpetersäure (CONDUCHÉ, *C. r.* 140, 434; *A. ch.* [8] 18, 55). — Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol oder Benzol). F: 144° bis 145° (Zers.). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Eisessig: *C.*, *A. ch.* [8] 18, 94.

**„Furfuraldoximperoxyd“**  $C_{10}H_8O_4N_2 = OC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot C_6H_5 \text{O}$  bzw.  $OC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot C_6H_5 \text{O}$ . Konstitution nach SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40; WIELAND, Priv.-Mitt.; ANGELL, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm. 1; CIUSA, PARISI, *G.* 53 [1923], 671 Anm. 5; 55 [1925], 416, 419. — *B.* Aus  $\alpha$ -Furfuraldoxim beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung oder mit salpetriger Säure in Äther. Lösung (PONZIO, BUSTI, *C.* 1906 II, 233; *G.* 36 II, 343). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 130°. Löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

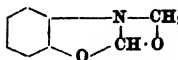
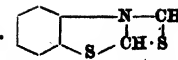
**N-Methyl- $\alpha$ -thienylformaldehydoxim, N-Methyl-iso- $\alpha$ -thiophenaldoxim**  $C_8H_8ON_2 = SC_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$  bzw.  $SC_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : (\text{O}) \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus  $\alpha$ -Thiophenaldoxim vom Schmelzpunkt 133° beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2588). — Tafeln (aus Benzol). F: 120°. Ziemlich schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° Methylamin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man Thiophenaldehyd.

C. Stammkerne  $C_nH_{2n-7}O_2N$ .

Stammkern  $C_8H_6O_2N = \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ .

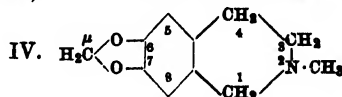
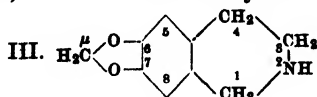
**N,N-m-Benzoldisulfonyl-hydroxylamin**  $C_8H_6O_2NS_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{OH}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XI, S. 18.

D. Stammkerne  $C_nH_{2n-9}O_2N$ .1. Stammkern  $C_6H_7O_2N$ , Formel I.

Verbindung  $C_6H_7NS_2$ , Formel II. Eine I.  II.   
 von MÖHLAU, KROHN (B. 21, 59) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von MILLS, CLARK, AES ALIMANN (Soc. 123 [1923], 2362) als 3-Methyl-benzthiazolthion (S. 185) erkannt worden.

2. 6.7-Methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1.2-Dihydro-norhydrastinin, Norhydrodrastinin  $C_{10}H_{11}O_2N$ , Formel III.

2-Methyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrohydrastinin  $C_{11}H_{13}O_2N$ , Formel IV. B. Aus Hydrastinin (S. 465) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure



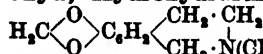
(FREUND, WILL, B. 20, 93), mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (FREUND, DORMEYER, B. 24, 2734) oder durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (BANDOW, WOLFFENSTEIN, B. 31, 1578). Neben Oxyhydrastinin (S. 504) beim Kochen von Hydrastinin mit Kalilauge (FREUND, WILL, B. 20, 2401; FREUND, A. 271, 317). Aus dem Jodmethylat des 6.7-Methylenedioxy-isochinolins durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (FRITSCH, A. 286, 18). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60–61° (FRITSCH), 66° (FREUND, WILL, B. 20, 93). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester (FREUND, WILL, B. 20, 93). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: DOBBIE, TINKLER, Soc. 85, 1007. — Die Lösung des Hydrochlorids liefert beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure Hydrastinin (FREUND, WILL, B. 20, 2403; FRITSCH). Bei der Einw. von Bromdampf auf eine wäßr. Lösung des Hydrobromids entstehen Nadeln vom Schmelzpunkt 125° (FREUND, B. 22, 458). Einw. von 82%iger Schwefelsäure: LIEBERMANN, B. 31, 2103 Anm. 2. Hydrohydrastinin liefert bei Einw. von Methyljodid in Methanol Hydrohydrastinin-jodmethylat (FREUND, DOR.). —  $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 273–274° (FREUND, WILL, B. 20, 93, 2401), 274° (Zers.) (FRITSCH). —  $C_{11}H_{13}O_2N + HBr$ . Nadeln (aus Wasser). F: 272° (FREUND, WILL, B. 20, 94, 2403). —  $C_{11}H_{13}O_2N + HI$ . Krystalle (aus Wasser). F: 232° (FREUND, WILL, B. 20, 2404). —  $2C_{11}H_{13}O_2N + H_2Cr_2O_7$ . Rote Blättchen. Verpufft bei etwa 150° (FREUND, WILL, B. 20, 2403). —  $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen oder gelbe Blättchen. F: 207–208° (FRITSCH), 216° (FREUND, WILL, B. 20, 2402). — Pikrat. Gelbe Nadeln (FREUND, WILL, B. 20, 93).

## 2.2-Dimethyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd,

Hydrohydrastinin-hydroxymethylat  $C_{13}H_{17}O_2N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$

B. Das Jodid entsteht aus Hydrohydrastinin beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol (FREUND, DORMEYER, B. 24, 2735). — Das Chlorid liefert beim Kochen mit Kalilauge des Methylhydrodrastinin (Bd. XIX, S. 330). — Jodid  $C_{13}H_{17}O_2N \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser). F: 227–228°. —  $2C_{13}H_{17}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230°.

2-Methyl-2-äthyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Hydrohydrastinin-hydroxyäthylat  $C_{13}H_{19}O_2N =$



— Jodid  $C_{13}H_{19}O_2N \cdot I$ . B. Beim Erwärmen von Hydrohydrastinin mit Äthyljodid (FREUND, WILL, B. 20, 2404). Nadeln (aus Alkohol). F: 206–207°.

3. 2-Homopiperonyl-piperidin,  $\omega$ -Piperonyl- $\alpha$ -pipecolin,  $\alpha$ -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -piperidyl]-äthan, 3.4'-Methylenedioxy- $\alpha$ -stilbazolin  $C_{14}H_{19}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

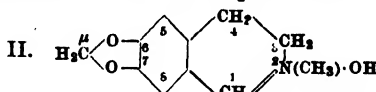
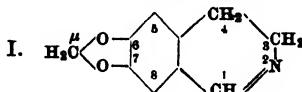
B. Aus Piperonyliden- $\alpha$ -picolin durch Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol (THEIMICH, B. 30, 1580). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{100}$ : 180–182°. Bräunt sich an der Luft. —  $C_{14}H_{19}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). F: 177°. —  $2C_{14}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes, mikrokristallinisches Pulver. F: 189° (Zers.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Pikrat  $C_{14}H_{19}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 178°.



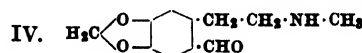
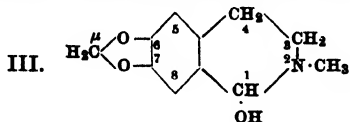
E. Stammkerne  $C_nH_{2n-11}O_2N$ .

**6.7-Methylenedioxy-3.4-dihydro-isochinolin, Norhydrastinin<sup>1)</sup>**  $C_{16}H_{15}O_2N$ , Formel I.

**2-Methyl-6.7-methylenedioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, Norhydrastinin-hydroxymethylat** bzw. **2-Methyl-1-oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** bzw. **6-[ $\beta$ -Methylamino-äthyl]-piperonal**  $C_{17}H_{17}O_2N$ , Formel II bzw. III bzw. IV, Hydrastinin. Die Konstitution der Base entspricht den Formeln II



bzw. III bzw. IV, die der Salze der Formel II; vgl. dazu FREUND, B. 22, 2335; A. 271, 316; DECKER, B. 35, 2591; DOBBIE, TINKLER, Soc. 85, 1006; GADAMER, J. pr. [2] 84 [1911],



818. — B. Aus Hydrastin (S. 544) beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf 50–60° (FREUND, WILL, B. 19, 2800; 20, 90) oder beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (SCHMIDT, WILHELM, A. 226, 347). Aus dem Hydrochlorid des Hydrohydrastinins beim Kochen mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure (FREUND, WILL, B. 20, 2403; FRITSCH, A. 286, 21). — Nadeln (aus Petroläther oder Ligroin), Krystalle (aus Äther). F: 115° (SCHM., WILHELM), 116–117° (FREUND, WILL), 117° (FRITSCH). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in heißem Wasser (FREUND, WILL, B. 19, 2800). Die Lösungen in Äther und in Chloroform sind farblos, die Lösungen in Alkohol und in Wasser sind gelb und fluorescieren (Do., T., Soc. 85, 1005). Ultravioletttes Absorptionsspektrum in Äther: Do., T.; Absorptionsspektrum in Wasser: Do., T.; in Alkohol: Do., LAUDER, Soc. 83, 623.

Hydrastinin liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure Apophyllensäure (Bd. XXII, S. 158) (FREUND, WILL, B. 20, 94; FREUND, B. 22, 1159). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entstehen Oxyhydrastinin (S. 504) und Hydrastininsäure (Bd. XIX, S. 315) (FREUND, B. 22, 456, 1158; A. 271, 370; FREUND, LACHMANN, B. 22, 2322). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (FREUND, WILL, B. 20, 93) oder mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (FREUND, DORMEYER, B. 24, 2734) sowie bei der elektrolitischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung (BANDOW, WOLFFENSTEIN, B. 31, 1578) erhält man Hydrohydrastinin. Hydrastinin liefert beim Kochen mit Kalilauge Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin (S. 504) (FREUND, WILL, B. 20, 2400; FREUND, A. 271, 517). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol Hydrastinin-oxim (Bd. XIX, S. 338) (FREUND, B. 22, 457). Beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Chloroform erhält man Methylhydrastinin-jodmethylat (Bd. XIX, S. 338) (FREUND, B. 22, 2329, 2337); bei Einw. von Methyljodid in Methanol entsteht Hydrastinin-methyläther-jodmethylat (S. 470) (FREUND, B. 22, 2337). Hydrastinin liefert bei Einw. von Aceton in Gegenwart von Soda-Lösung Anhydrohydrastininacetone (S. 505); reagiert analog mit Acetophenon (LIEBERMANN, KROPP, B. 37, 214, 215). Bei Einw. von Phenyllessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda-Lösung entsteht Anhydrohydrastinin-phenyllessigsäureäthylester (S. 527) (L., GLAWE, B. 37, 2739). Mit Cumaron und Soda-Lösung in Alkohol erhält man eine Verbindung  $C_{20}H_{17}O_2N$  (S. 466) (L., GL.). — Die wäßr. Lösung schmeckt sehr bitter (FREUND, WILL, B. 20, 91). Hydrastinin erzeugt Blutdrucksteigerung und Gefäßkontraktion und dient als Mittel gegen Blutungen innerer Organe (FREUND, A. 271, 369). Zur physiologischen Wirkung vgl. auch JOACHIMOGLU, KEESER in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 1125. — Eine wäßr. Lösung von Hydrastininchlorid gibt mit einigen Tropfen NESSLERS Reagens einen sich fast augenblicklich schwärzenden Niederschlag (JORISSEN, C. 1903 I, 1143). Farbreaktionen: LABAT, Bl. [4] 5, 742. —  $C_{17}H_{17}O_2N \cdot Cl$ . Nadeln. F: ca. 212° (Zers.) (FREUND, WILL, B. 20, 92). Leicht löslich in Wasser; die Lösung fluoresciert schwach. —  $C_{17}H_{17}O_2N \cdot I + I_2$ . Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 132–134° (FREUND, B. 22, 458). —  $C_{17}H_{17}O_2N \cdot O \cdot SO_3H$ . Gelbe, grün fluoreszierende Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 216° (FREUND, WILL, B. 20, 92). —  $(C_{17}H_{17}O_2N)_2Cr_2O_7$ . Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei

<sup>1)</sup> Zu dieser Bezeichnung vgl. DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, A. 395 [1913], 311 Anm. BEILSTEINs Handbuch. 4. Aufl. XXVII.

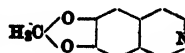
175° (FREUND, WILL, B. 20, 92; SCHMIDT, WILHELM, Ar. 228, 349). Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $2C_{11}H_{11}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Rote Nadeln (FREUND, WILL, B. 19, 2801; 20, 93; SCHM., WILHELM). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol) (FREUND, WILL, B. 19, 2800).

Verbindung  $C_{11}H_{11}O_2N$ . B. Aus Hydrastinin und Cumaron in Alkohol bei Gegenwart von Soda-Lösung (LIEBERMANN, GLAWE, B. 37, 2743). — Gelblich, amorph. F: 68–70°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. —  $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ .

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-13}O_2N$ .

### 1. 6,7-Methylenedioxy-isochinolin $C_{10}H_7O_2N$ , s. nebenstehende

Formel. B. Aus Piperonylidenaminoacetal (Bd. XIX, S. 122) beim Stehenlassen in mit Chlorwasserstoff gesättigter schwefelsaurer Lösung (FRITSCH, A. 286, 10, 15; D. R. P. 86561; *Frdl.* 4, 1150). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 124°.  $Kp_{760}$ : 214–216° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Verdünnte saure Lösungen fluorescieren grün. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 250° (Zers.). — Chloroplatinat. Goldglänzende Nadeln. F: 243° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen.

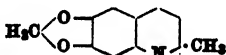


Hydroxymethylat, Hydrastonin<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{11}O_2N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH:CH \\ \diagdown CH:N(CH_3) \cdot OH \end{array}$

B. Das Jodid entsteht aus 6,7-Methylenedioxy-isochinolin und Methyljodid (FRITSCH, A. 286, 16), das Perjodid beim Erhitzen von Hydrastinin mit alkoh. Jod-Lösung unter Druck auf 100° (E. SCHMIDT, Ar. 228, 67). Die freie Ammoniumbase wird durch Einw. von Silberoxyd auf das Jodid erhalten (SCHM.). — Chlorid  $C_{11}H_{11}O_2N \cdot Cl + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit bläulicher Fluorescenz (SCHM.). — Jodid  $C_{11}H_{11}O_2N \cdot I$  (bei 100°). Fast farblose Nadeln (SCHM.), gelbe Prismen (aus Alkohol) (F.). F: 244° (F.). Liefert beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure Hydrohydrastinin (F.). Wird durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser nicht zersetzt (SCHM.). — Perjodid  $C_{11}H_{11}O_2N \cdot I + 2I$ . Rotbraune Nadeln (aus Alkohol) (SCHM.). — Chloraurat  $C_{11}H_{11}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (SCHM.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz  $C_{11}H_{11}O_2N \cdot Cl + HgCl_2$ . Krystalle (SCHM.). — Chloroplatinat  $2C_{11}H_{11}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser (SCHM.).

### 2. 6,7-Methylenedioxy-2-methyl-chinolin, 6,7-Me-

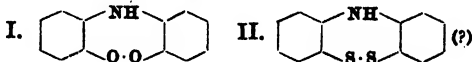
thylenedioxy-chinaldin  $C_{11}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-piperonylidenaceton durch Reduktion mit Natrium in Alkohol, mit Eisensulfat und Ammoniak oder mit Zinn und Salzsäure (HABER, B. 24, 623). — Nadeln; Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. Gibt in Wasser leicht übersättigte Lösungen. —  $C_{11}H_9O_2N + H_2CrO_4$ . Gelbe Nadeln. Verpufft bei 210°. —  $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgraues Krystallmehl. — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 175°.



## G. Stammkerne $C_nH_{2n-15}O_2N$ .

### 1. Stammkern $C_{11}H_9O_2N$ , Formel I.

Dithiodiphenylamin  $C_{11}H_9NS_2$ , Formel II, s. Bd. XII, S. 180.



### 2. 2-Homopiperonyl-pyridin, $\omega$ -Piperonyl- $\alpha$ -picolin, $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -pyridyl]-äthan, 3',4'-Methylenedioxy-dihydro- $\alpha$ -stilbazol $C_{14}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

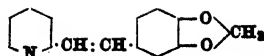
$\alpha\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -[3,4-methylenedioxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -pyridyl]-äthan, 3',4'-Methylenedioxy- $\alpha$ -stilbasol-dibromid  $C_{14}H_{13}O_2NBr_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_3$ . B. Aus Piperonyliden- $\alpha$ -picolin beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff (THIEMICH, B. 80, 1580). — Sehr zersetzliches Pulver.



<sup>1)</sup> Es kann wohl als wahrscheinlich gelten, daß das Hydrastonin von E. SCHMIDT mit der Base von FRITSCH identisch ist; vgl. die analogen Verhältnisse beim Tarkoninmethylläther (S. 477) (Beilstein-Redaktion).

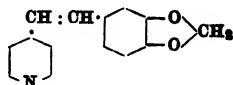
H. Stammkerne  $C_nH_{2n-17}O_2N$ .1. Stammkerne  $C_{14}H_{11}O_2N$ .

1. *Piperonyliden- $\alpha$ -picolin,  $\alpha$ -[3.4-Methylen-dioxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -pyridyl]- $\delta$ -äthylen, 3'.4'-Methylen-dioxy- $\alpha$ -stilbazol*  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



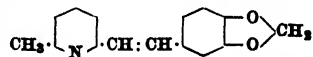
B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Picolin mit Piperonal in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 190–200° (THIEMICH, B. 30, 1578). — Bläulich fluoreszierende Krystalle (aus Alkohol). F: 109°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol  $\omega$ -Piperonyl- $\alpha$ -pipercolin. Bei Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht 3'.4'-Methylen-dioxy- $\alpha$ -stilbazol-dibromid (S. 466). —  $C_{14}H_{11}O_2N + HCl$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 265–267° (Zers.); verkohlt bei langsamem Erhitzen. — Chloroaurat. Brauner, zersetzlicher Niederschlag. —  $2C_{14}H_{11}O_2N + 2HCl + HgCl_2$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Verblaßt am Licht. F: 239–240° (unter Schwärzung). —  $2C_{14}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Schuppen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 199–200° (Schwärzung). — Pikrat  $C_{14}H_{11}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 217° (Schwärzung).

2. *Piperonyliden- $\gamma$ -picolin,  $\alpha$ -[3.4-Methylen-dioxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\gamma$ -pyridyl]- $\delta$ -äthylen, 3'.4'-Methylen-dioxy- $\gamma$ -stilbazol*  $C_{14}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Picolin mit Piperonal in Gegenwart von Zinkchlorid



auf 180° (BRAMSCH, B. 42, 1193). — Flocken (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. —  $C_{14}H_{11}O_2N + HCl$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 238°. —  $C_{14}H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Rotbraunes Pulver (aus verd. Salzsäure). F: 170°. —  $C_{14}H_{11}O_2N + HCl + HgCl_2$ . Hellgelbe Nadeln. F: 187°. —  $2C_{14}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 204°.

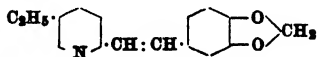
2. *Piperonyliden- $\alpha\alpha'$ -lutidin,  $\alpha$ -[3.4-Methylen-dioxy-phenyl]- $\beta$ -[6-methyl-pyridyl-(2)]- $\delta$ -äthylen, 3'.4'-Methylen-dioxy-6-methyl- $\alpha$ -stilbazol*  $C_{15}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B.



Beim Erhitzen von  $\alpha\alpha'$ -Lutidin mit Piperonal in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180–190° (BRAMSCH, B. 42, 1193). — Weiße Fällung (aus Alkohol durch Wasser). F: 109°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. —  $C_{15}H_{13}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). F: 275°. —  $C_{15}H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Rotbraune Nadeln. F: 185°. Zersetzlich. —  $C_{15}H_{13}O_2N + HCl + HgCl_2$ . Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 225°. —  $2C_{15}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . F: 215°.

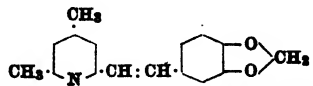
3. Stammkerne  $C_{16}H_{15}O_2N$ .

1.  *$\alpha$ -[3.4-Methylen-dioxy-phenyl]- $\beta$ -[5-äthyl-pyridyl-(2)]- $\delta$ -äthylen, 3'.4'-Methylen-dioxy-5-äthyl- $\alpha$ -stilbazol*  $C_{16}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.



B. Aus Aldehydkollidin beim Erhitzen mit Piperonal und Zinkchlorid im Rohr auf 230–250° (BACH, B. 34, 2224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$ . Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol und Äther). Färbt sich von 204° an schwarz, schmilzt bei 209°. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl + HgCl_2$ . Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Bräunt sich bei 160°, schmilzt bei 200°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. —  $2C_{16}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, krystalliner Niederschlag. F: 192° (Zers.). Unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Chloroform; sehr schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

2.  *$\alpha$ -[3.4-Methylen-dioxy-phenyl]- $\beta$ -[4.6-dimethyl-pyridyl-(2)]- $\delta$ -äthylen, 3'.4'-Methylen-dioxy-4.6-dimethyl- $\alpha$ -stilbazol*  $C_{16}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von symm. Kollidin

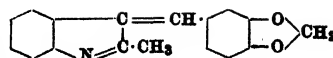


mit Piperonal auf 170° (BRAMSCH, B. 42, 1194). — Dickes, gelbliches Öl.  $Kp_{10-20}$ : 55–60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 262°. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Rotbraune Flocken. F: 156°. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl + HgCl_2$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223–224°. —  $2C_{16}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 224°.

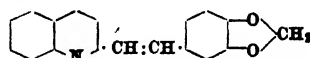


J. Stammkerne  $C_nH_{2n-21}O_2N$ .

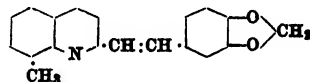
**2-Methyl-3-piperonyliden-indolenin**  $C_{17}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Piperonal mit 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure (FREUND, *B.* 37, 323; FR., LEBACH, *B.* 38, 2651). Das Hydrochlorid bildet sich auch beim Behandeln von [3.4-Methylenedioxy-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 4635) mit alkoh. Salzsäure (FR., L.). —  $C_{17}H_{13}O_2N + HCl$ . Braune Schuppen. *F:* 194° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Liefert bei der Oxydation mit Chloranil einen violettstichigbraun färbenden Farbstoff.

K. Stammkerne  $C_nH_{2n-23}O_2N$ .

**1. 2-[3.4-Methylenedioxy-styryl]-chinolin, Piperonyliden-chinaldin,  $\alpha$ -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-äthylen**  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. obestehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chinaldin mit Piperonal in Gegenwart von Zinkchlorid (NENCKI, *B.* 27, 1977). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 165°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



**2. 8-Methyl-2-[3.4-methylenedioxy-styryl]-chinolin,  $\alpha$ -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- $\beta$ -[8-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen**  $C_{16}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.8-Dimethyl-chinolin mit Piperonal im Rohr auf 120° (HOFFMANN, *B.* 38, 3712). — Blättchen. *F:* 176°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. —  $C_{16}H_{13}O_2N + HCl$ . Gelbe Nadeln. *F:* 244°. — Pikrat  $C_{19}H_{15}O_5N + C_6H_5O_7N_3$ . Kupferfarbene Blättchen. *F:* 239—240°.

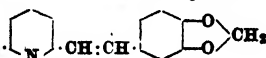


**3. 2.4.6-Triphenyl-dihydro-1.3.5-dioxazin**  $C_{21}H_{15}O_2N =$   
 $C_6H_5 \cdot HC < \begin{smallmatrix} O \cdot CH(C_6H_5) \\ O \cdot CH(C_6H_5) \end{smallmatrix} > NH$ .

**2.4.6-Triphenyl-dihydro-1.3.5-dithiazin, Thiobenzaldin**  $C_{21}H_{15}NS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot HC < \begin{smallmatrix} S \cdot CH(C_6H_5) \\ S \cdot CH(C_6H_5) \end{smallmatrix} > NH$ . *B.* Entsteht bei längerer Einw. von Schwefelammonium auf Benzaldehyd in Äther oder ohne organische Lösungsmittel (LAURENT, *A. ch.* [3] 1, 295; 36, 342; A. 38, 324; BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1438; vgl. dagegen WERTHEIM, *Am. Soc.* 48 [1926], 829). — Krystalle (aus Äther). *F:* 125° (L.), 126° (B., FR.). Löslich in Äther (L.; B., FR.), leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (B., FR.). — Entwickelt beim trocknen Erhitzen sowie beim Erhitzen mit Alkalilauge Ammoniak (L.; B., FR.). Bei Einw. von siedendem Alkohol entsteht Schwefelwasserstoff (L.).

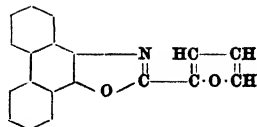
L. Stammkerne  $C_nH_{2n-25}O_2N$ .

**2-Phenyl-6-[3.4-methylenedioxy-styryl]-pyridin,  $\alpha$ -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- $\beta$ -[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 3'.4'-Methylenedioxy-6-phenyl- $\alpha$ -stilbazol**  $C_{20}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenylpyridin mit Piperonal auf 250° (THORAUSSCH, *B.* 35, 418). —  $C_{20}H_{13}O_2N$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 155°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff Nadeln vom Schmelzpunkt 117° (leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser). —  $C_{20}H_{13}O_2N + HCl$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 239°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Chloraurat. Goldgelbe, zersetzliche Krystalle. —  $2C_{20}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. *F:* 242°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.



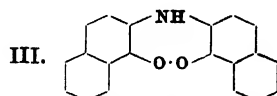
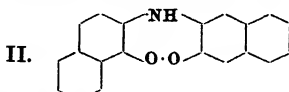
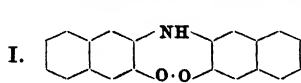
### M. Stammkerne $C_n H_{2n-27} O_2 N$ .

1. **0.N-Furfurenyl-[10-amino-9-oxy-phenanthren]**, **2- $\alpha$ -Furyl-[phenanthreno-9'.10':4.5-oxazol]**<sup>1)</sup>, **4,5-Diphenylen-2- $\alpha$ -furyl-oxazol**  $C_{19}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Furfur und Ammoniak (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 227). — Nadeln (aus Isoamylalkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 231°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Benzol und Isoamylalkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichbrauner Farbe und blauer Fluoreszenz.

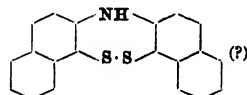
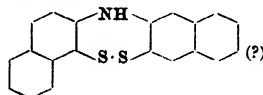
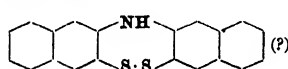


### 2. Stammkerne $C_{30}H_{13}O_2N$ .

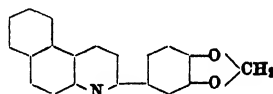
1. *Stammkern*  $C_{30}H_{13}O_2N$ , Formel I oder II oder III.



**Dithiodinaphthylamine**  $C_{30}H_{13}NS_2$ , Formel IV oder V oder VI, s. Bd. XII, S. 1279 und 1280.

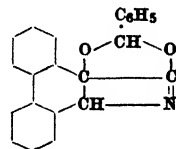


2. **2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-5.6-benzochinolin**  $C_{30}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure (S. 528) über den Schmelzpunkt (DOEBNER, FELBER, *B.* 27, 2030). — Nadeln. F: 178°.



### N. Stammkerne $C_n H_{2n-29} O_2 N$ .

**Stammkern**  $C_{32}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht nebenstehende Konstitution zukommt, s. Bd. XXI, S. 594.



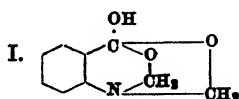
## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Monoxy-Verbindungen.

#### 1. Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-9} O_3 N$ .

1. **Verbindung**  $C_9H_9O_3N$ , Formel I.

[5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyl-äther  $C_9H_9O_3NCl_2$ , Formel II ( $R = CH_3$ ) und ähnliche Verbindungen, s. Bd. XIV, S. 368.

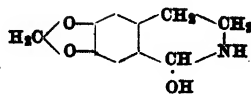
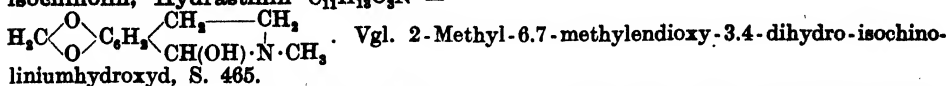


<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

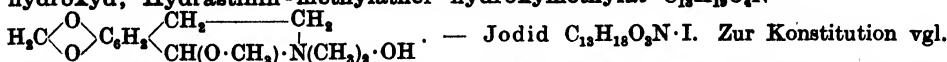
2. Oxy-Verbindungen  $C_{10}H_{11}O_3N$ .

1. 1-Oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin  $C_{10}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-1-oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrastinin  $C_{11}H_{13}O_3N$  =

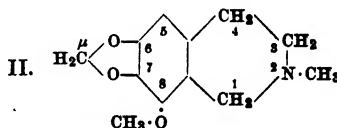
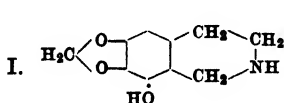


2.2-Dimethyl-1-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinium-hydroxyd, Hydrastinin-methyläther-hydroxymethylat  $C_{13}H_{19}O_4N$  =



ROSER, A. 254, 362. B. Aus Hydrastinin (S. 465) und Methyljodid in Methanol (FREUND, B. 22, 2337). Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 230—232° (F.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge (F.). —  $2C_{13}H_{19}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystalle.

2. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin  $C_{10}H_{11}O_3N$ , Formel I.

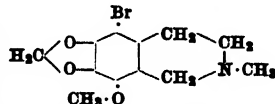


2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrokotarnin  $C_{11}H_{13}O_3N$ , Formel II. V. Hydrokotarnin kommt im Opium vor (HESSE, A. Spl. 8, 266, 326). — B. Aus Kotarnin (S. 475) bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure (BECKETT, WRIGHT, Soc. 28, 577) oder bei der elektrolytischen Reduktion an Platinelektroden in verd. Schwefelsäure (BANDOW, WOLFFENSTEIN, B. 31, 1577; D. R. P. 94949; *Frdl.* 5, 920). Aus 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-isochinoliniumjodid (Jodid des Tarkonin-methyläthers, S. 477) beim Behandeln mit Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRUNS, Ar. 243, 61). Entsteht in geringer Menge aus Narkotin (S. 547) bei längerem Kochen mit Zink und verd. Salzsäure, bei 6—7-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 140° oder bei der Oxydation mit Mangandioxyd und Schwefelsäure (BE., W., Soc. 28, 580, 582, 584; vgl. W., Soc. 32, 527). — Prismen mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Äther). Schmeckt bitter und brennend (H.). F: 50° (H.), 55° (BE., W., Soc. 28, 577), 56° (BRUNS). Gibt bei 57° (H.) oder 60° (BE., W., Soc. 28, 577) das Krystallwasser ab. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol (H.). Unlöslich in Alkalilauge (H.). Die alkoh. Lösung bläut Lackmuspapier (H.). — Färbt sich bei 80° gelb, bei 100—120° unter Zersetzung rot (H.). Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Mangandioxyd oder Dichromat und verd. Schwefelsäure (BE., W., Soc. 28, 581) oder mit alkoh. Jod-Lösung im Autoklaven bei 100° (BRUNS) Kotarnin (S. 475). Das Hydrobromid liefert bei der Einw. von Bromwasser das Hydrobromid und Perbromid des 5-Brom-hydrokotarnins (S. 471) (WRIGHT, Soc. 32, 527, 529; vgl. DEX, SRINIVASAN, J. Indian Chem. Soc. 12 [1935], 527, 534). Wird von rauchender Salzsäure bei 60—70° nicht angegriffen (KERSTEN, B. 31, 2103). Beim Behandeln mit kalter 82%iger Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad, am besten unter Zusatz von Formaldehyd, erhält man 5.5'-Methylen-bis-hydrokotarnin (Syst. No. 4669) (BANDOW, B. 30, 1747; FREUND, Z. ang. Ch. 22, 2471). Bei der Kondensation von Hydrokotarnin mit Benzaldehyd in 73%iger Schwefelsäure entsteht 5-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-hydrokotarnin (S. 487) (LIEBERMANN, B. 29, 2045); bei Anwendung von rauchender Salzsäure (D: 1,19) bei 60—70° erhält man 5.5'-Benzal-bis-hydrokotarnin (Syst. No. 4669) (K., B. 31, 2101). Beim Zusammenschmelzen von Hydrokotarnin und Opiansäure bei 150—160° bildet sich Mekonin (W., Soc. 32, 527). Beim Behandeln mit Opiansäure (Bd. X, S. 990) in 73%iger Schwefelsäure (L., B. 29, 184) oder in rauchender Salzsäure (D: 1,19) bei 60—70° (K., B. 31, 2099) entsteht Isonarkotin (S. 551). — Physiologische Wirkung: PIERCE, Soc. 28, 585; 29, 170. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht; färbt sich mit konz. Salpetersäure gelb (HESSE, A. Spl. 8, 327). — Salze: H., A. Spl. 8, 330. —  $C_{11}H_{13}O_3N \cdot HCl + H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.; vgl. BE., W.). —  $C_{11}H_{13}O_3N + HBr$ . Nadeln (aus Wasser) (BRUNS, Ar. 243, 61). —  $C_{11}H_{13}O_3N + HBr + \frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle. Viel schwerer löslich in Wasser als das Hydrochlorid (WRIGHT, Soc. 32, 529). —  $C_{11}H_{13}O_3N + HI$ . Gelbliche Prismen. 1 Tl. löst sich bei 18° in 50,6 Tln. Wasser; leicht löslich in siedendem Wasser (H.). —  $2C_{11}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen (H.).

**Hydroxymethylat**  $C_{13}H_{11}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N(CH_2)_2 \cdot OH \end{array}$ . B. Das Bromid entsteht neben geringen Mengen des Methylhydrokotarnin (Bd. XIX, S. 336) und Hemipinsäure (Bd. X, S. 543) beim Lösen von Bromnarcindonin (Bd. XIX, S. 358) in verd. Natronlauge und Einengen bis fast zur Trockne (FREUND, OFFENHEIM, B. 42, 1095). Das Jodid erhält man aus Hydrokotarnin und Methyljodid (F., O.). — Das Bromid gibt beim Kochen mit Alkalilauge des Methylhydrokotarnin. — Bromid  $C_{13}H_{11}O_4N \cdot Br$ . Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich etwas oberhalb 221°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig, schwerer in Chloroform. — Jodid  $C_{13}H_{11}O_4N \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser), Plättchen (aus Alkohol). F: 206°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Hydroxyäthylat**  $C_{14}H_{11}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N(CH_2)_2 (C_2H_5) \cdot OH \end{array}$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Hydrokotarnin mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT, Soc. 29, 165). — Physiologische Wirkung des Chlorids: PIERCE, Soc. 29, 170. — Chlorid  $C_{14}H_{11}O_4N \cdot Cl$ . Krystallinisch (B., W.). — Jodid  $C_{14}H_{11}O_4N \cdot I$ . Plättchen (aus 80%igem Alkohol). Färbt sich an der Luft gelb (B., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Carbonat  $(C_{14}H_{11}O_4N)_2CO_3 + 4H_2O$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., W.). — Chloroplatinat  $2C_{14}H_{11}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$  (B., W.).

**2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, 5-Brom-hydrokotarnin  $C_{12}H_{10}O_4NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrobromid und Perbromid entstehen beim Behandeln von Hydrokotarnin-hydrobromid mit Bromwasser (WRIGHT, Soc. 32, 529, 533; vgl. DER, SRINIVASAN, J. Indian Chem. Soc. 12 [1935], 527, 534). Beim Behandeln von 5-Brom-kotarnin (S. 477) mit Zink und Salzsäure (W., Soc. 32, 534). — Plättchen (aus Benzol + Petroleum). F: 76–78° (korr.) (W.), 80° (D., S.). —  $C_{12}H_{10}O_4NBr + HBr$ . Nadeln (aus Wasser). F: 242° (D., S.). —  $C_{12}H_{10}O_4NBr + HBr + Br_2$  (vgl. W., Soc. 32, 528, 531). Orangefarbene Platten (aus Alkohol). F: 166° (Zers.) (D., S.). —  $2C_{12}H_{10}O_4NBr + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (W.).

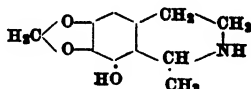


### 3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{13}O_3N$ .

1. **8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{11}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

**8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, 1-Methyl-hydrokotarnin  $C_{11}H_{17}O_3N$

$= H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \end{array}$ . B. Aus Kotarnin (S. 475) und Methylmagnesiumjodid (FREUND, B. 36, 4258; F., REITZ, B. 39, 2229). — Viscose Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther (F.). — Gibt beim Erwärmen mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung 1-Methyl-hydrokotarnin-2-oxyd (F., R.). —  $C_{11}H_{17}O_3N + HBr$ . Nadeln. F: 199–200° (F.). —  $C_{11}H_{17}O_3N + HI$ . Nadeln (aus Wasser). F: 178–180° (F.). —  $C_{11}H_{17}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 155° (F.). —  $2C_{11}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (F.).



**1-Methyl-hydrokotarnin-2-oxyd**  $C_{11}H_{17}O_4N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot O \end{array}$ . B. Beim Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (FREUND, REITZ, B. 39, 2229). — Beim Behandeln mit schwefliger Säure bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. — Hydrojodid. F: 116°. —  $2C_{11}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 198°.

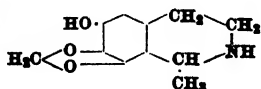
**1-Methyl-hydrokotarnin-hydroxymethylat**  $C_{14}H_{21}O_4N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot OH \end{array}$ . — Jodid  $C_{14}H_{21}O_4N \cdot I$ . B. Aus 1-Methyl-hydrokotarnin (s. o.) und Methyljodid (FREUND, B. 36, 4258). Krystalle (aus Wasser). F: 228° bis 229°.

2. **6-Oxy-7.8-methylenedioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{11}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

**6-Methoxy-7.8-methylenedioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, Anhalonin  $C_{11}H_{13}O_3N =$

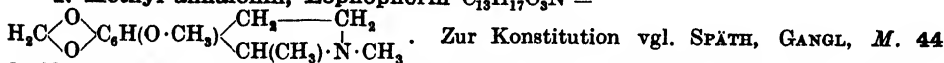
$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH(CH_3) \cdot NH \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. SPÄTH, GANGL, M. 44 [1923],



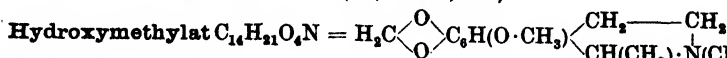
104, 106. — V. Findet sich neben Mezcalin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 338), Anhalamin (Bd. XXI, S. 199), Anhalonidin (Bd. XXI, S. 200) und Lophophorin (s. u.) im *Echinocactus Lewinii* Schumann (Anhalonium *Lewinii* Hennings) (LEWIN, *Ar. Pth.* 24, 407; 34, 375; HEFFTER, *Ar. Pth.* 34, 82; 40, 402; B. 29, 221, 225). — Isolierung: KAUDER, *Ar.* 237, 191; s. a. SP., BECKE, B. 68 [1935], 501. — Nadeln (aus Petroläther). Rhombisch (HIRSCHWALD, *Ar. Pth.* 34, 377). F: 85° (K.), 85,5° (HE., B. 29, 225). Ist anscheinend sublimierbar; färbt sich beim Aufbewahren gelblich (L., *Ar. Pth.* 34, 378). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther (L., *Ar. Pth.* 34, 378; HE., B. 29, 225), löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (L., *Ar. Pth.* 34, 378). — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit in Wasser N-Nitroso-anhalonin (s. u.) (HE., B. 31, 1197; *Ar. Pth.* 40, 402). — Physiologische Wirkung: L., *Ar. Pth.* 34, 382; HE., *Ar. Pth.* 40, 413; MOGILEWA, *Ar. Pth.* 49, 144. — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: L., *Ar. Pth.* 34, 379; HE., B. 29, 226. Anhalonin färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure gelb, bei gelindem Erwärmen geht die Farbe in Violettröt über; mit Salpeterschwefelsäure entsteht sofort eine tiefviolettrote Färbung, die rasch in Braun übergeht und schließlich verschwindet; Anhalonin wird durch Salpetersäure rot gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in Gelb über (L., *Ar. Pth.* 34, 379; HE., B. 29, 227). Chlorwasser bewirkt eine gelbliche Färbung, die beim Erwärmen über Rot nach Grün umschlägt (L., *Ar. Pth.* 34, 379).

$C_{12}H_{15}O_3N + HCl$ . Prismen. Rhombisch (HIRSCHWALD, *Ar. Pth.* 34, 378). Schmeckt bitter (LEWIN, *Ar. Pth.* 34, 379). F: 254–255° (Zers.) (L.). Leicht löslich in heißem Wasser mit neutraler Reaktion (L.), löslich in Alkohol (L.; HEFFTER, B. 29, 226).  $[\alpha]_D^{25}$ : –40,5° (50%iger Alkohol; c = 1) (RIMBACH, *Ar. Pth.* 34, 380);  $[\alpha]_D^{25}$ : –41,9° (Wasser; c = 0,9) (SPÄTH, GANGL, M. 44 [1923], 108). —  $C_{12}H_{15}O_3N + HI$ . Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HE., B. 31, 1197; *Ar. Pth.* 40, 402). —  $C_{12}H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Blaßgelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Färbt sich rasch dunkelbraun (HE., B. 31, 1197; *Ar. Pth.* 40, 402). —  $2C_{12}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser (HE., B. 29, 226; L.).

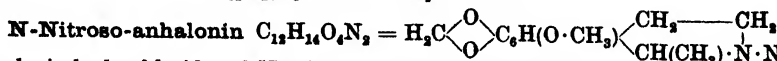
N-Methyl-anhalonin, Lophophorin  $C_{13}H_{17}O_3N =$



[1923], 104, 106. — V. Findet sich neben Anhalonin (S. 471) und anderen Alkaloiden im *Echinocactus Lewinii* Schumann (Anhalonium *Lewinii* Hennings) (HEFFTER, B. 29, 226; *Ar. Pth.* 40, 403). — Isolierung: KAUDER, *Ar.* 237, 191. — B. Das Hydrojodid entsteht aus Anhalonin und Methyljodid in Methanol (H., B. 31, 1198; *Ar. Pth.* 40, 402; vgl. SP., G.). — Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{25}$ : –47,0° (Chloroform; c = 1) (SP., KESTLER, B. 68 [1935], 1667). — Physiologische Wirkung: H., B. 29, 227; *Ar. Pth.* 40, 414; MOGILEWA, *Ar. Pth.* 49, 146. — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: H., B. 29, 226. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Salpeterschwefelsäure dieselben Farbreaktionen wie die vorhergehende Verbindung (H., B. 29, 227). —  $C_{13}H_{17}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (H., B. 29, 226; 31, 1199; *Ar. Pth.* 40, 403).  $[\alpha]_D^{25}$ : –9,5° (Wasser; c = 1) (SP., G., M. 44 [1923], 108). —  $C_{13}H_{17}O_3N + HI$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H., B. 31, 1198; *Ar. Pth.* 40, 402). —  $2C_{13}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. Etwas löslich in Wasser und Alkohol (H., B. 29, 227).

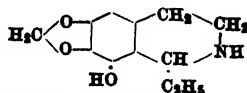


Jodid entsteht aus N-Methyl-anhalonin (s. o.) und Methyljodid in der Wärme (HEFFTER, B. 31, 1198). — Jodid  $C_{14}H_{20}O_4N \cdot I$ . Blaßgelbe Blättchen (aus Methanol), Nadeln (aus Wasser). F: 210°. —  $2C_{14}H_{20}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln.



Anhalonin-hydrochlorid und Natriumnitrit in Wasser (HEFFTER, B. 31, 1197; *Ar. Pth.* 40, 402). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 59°. Unlöslich in Wasser.

4. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin  $C_{12}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,

1-Äthyl-hydrokotarnin  $C_{14}H_{19}O_3N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(CH_3) \cdot N \cdot CH_2 \end{array} \quad \text{B. Aus}$   
Kotarnin (S. 475) oder Kotarnin-pseudocyanid (S. 529) und Äthylmagnesiumjodid in Äther

(FREUND, B. 37, 3334; F., REITZ, B. 39, 2224, 2226). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59° bis 60° (F., R.). Leicht löslich in Methanol, Isocamylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, Toluol und Ligroin (F., R.). — Liefert mit Wasserstoffperoxyd in wäBr. Aceton 1-Äthylhydrokotarnin-2-oxyd (s. u.) (F., R.). Gibt beim Behandeln mit Brom 5-Brom-1-äthylhydrokotarnin (s. u.) (F., R.). — Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: HEINZ, B. 39, 2224, 2235. —  $C_{14}H_{19}O_3N + HCl$ . Nadeln. F: 215–216° (F., R.). Leicht löslich in Wasser. —  $C_{14}H_{19}O_3N + H_2Cr_2O_7$ . Plättchen.

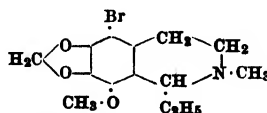
**1-Äthylhydrokotarnin-2-oxyd**  $C_{14}H_{19}O_4N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_2)_2 \cdot O \end{array}$ . B. Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Wasserstoffperoxyd in wäBr. Aceton (FREUND, REITZ, B. 39, 2226). — Öl mit basischen Eigenschaften. —  $2C_{14}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln. F: 196–197°.

**1-Äthylhydrokotarnin-hydroxymethylat**  $C_{15}H_{23}O_4N =$

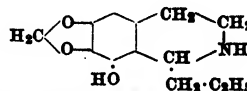
$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_2)_2 \cdot OH \end{array}$ . — Jodid  $C_{15}H_{23}O_3N \cdot I$ . B. Aus 1-Äthylhydrokotarnin und überschüssigem Methyljodid (FREUND, REITZ, B. 39, 2225). Platten (aus Alkohol). F: 188–189°.

**2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-äthyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**, 5-Brom-1-äthylhydrokotarnin  $C_{14}H_{18}O_3NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Äthylhydrokotarnin und Brom (FREUND, REITZ, B. 39, 2225). Aus 5-Brom-kotarnin und Äthylmagnesiumjodid (F., R.). — Platten (aus Ligroin). F: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol). F: 209–210°.



**5. Oxy-Verbindungen**  $C_{13}H_{17}O_3N$ .

**1. 8-Oxy-6,7-methylenedioxy-1-propyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{13}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



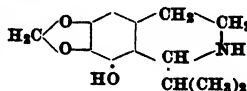
**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-propyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**,

**1-Propylhydrokotarnin**  $C_{15}H_{21}O_3N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus Kotarnin und Propylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, B. 37, 3334; F., REITZ, B. 39, 2227). — Säulen (aus Ligroin). F: 66–67° (F., R.). Physiologisches Verhalten des Hydrochlorids: HEINZ, B. 39, 2224, 2236. —  $C_{15}H_{21}O_3N + HI$ . Platten (aus Alkohol). F: 165° bis 166° (F., R.).

**Hydroxymethylat**  $C_{16}H_{25}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_2)_2 \cdot OH \end{array}$

— Jodid  $C_{16}H_{25}O_3N \cdot I$ . B. Aus 1-Propylhydrokotarnin und Methyljodid (FREUND, REITZ, B. 39, 2227). Krystalle (aus Alkohol). F: 165–166°. Löslich in Wasser.

**2. 8-Oxy-6,7-methylenedioxy-1-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{13}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**, 1-Isopropylhydrokotarnin

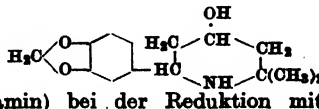
$C_{15}H_{21}O_3N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH[CH(CH_3)_2] \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus Kotarnin und Isopropylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, B. 37, 3334; F., REITZ, B. 39, 2227). — Gelbliches Öl. —  $C_{15}H_{21}O_3N + HI$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 196–197°.

**Hydroxymethylat**  $C_{16}H_{25}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH[CH(CH_3)_2] \cdot N(CH_2)_2 \cdot OH \end{array}$

— Jodid  $C_{16}H_{25}O_3N \cdot I$ . B. Aus der vorhergehenden Verbindung und Methyljodid (FREUND, REITZ, B. 39, 2228). Nadeln (aus Alkohol). F: 144–145°. Leicht löslich in Alkohol.

**6. Oxy-Verbindungen**  $C_{14}H_{19}O_3N$ .

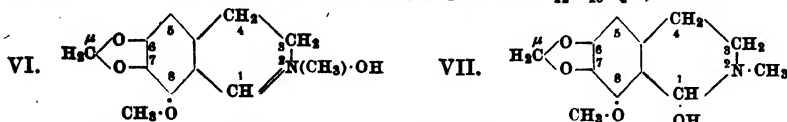
**1. 4-Oxy-2,2-dimethyl-6-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-piperidin**, „Piperonylidendi-acetonalkamin“  $C_{14}H_{19}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus (nicht näher beschriebenen) 2,2-Dimethyl-6-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-piperidon-(4) (Piperonylidendi-acetonamin) bei der Reduktion mit





Lösung (V., A. 212, 202). Die Lösung in Alkalilauge oxydiert sich an der Luft rasch (M., F.). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Apophyllensäure (Bd. XXII, S. 158) (V., B. 13, 1638). —  $C_{11}H_{13}O_2N \cdot Cl + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Wird über konz. Schwefelsäure wasserfrei (V., B. 14, 310). Wird bei 110–120° gelb, dann grün (V., B. 14, 311). Die wäßr. Lösung wird an der Luft grün und fluoresciert nach Zusatz von Natriumnitrit rot (V., B. 14, 311).

**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-3,4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd** bzw. **2-Methyl-1-oxo-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin** bzw. **2-Methoxy-6-[ $\beta$ -methylamino-äthyl]-piperonal**  $C_{11}H_{13}O_4N$ , Formel VI bzw. VII



bzw. VIII, **Kotarnin**. Die Konstitution der Base entspricht den Formeln VII bzw. VIII, die der Salze der Formel VI. Zur Konstitution vgl. ROSE, A. 249, 166, 168; 254, 334, 354; 272, 222; FREUND, BECKER, B. 36, 1521; DECKER, J. pr. [2] 47, 222; B. 33, 2273; 35, 2589; HANTZSCH, KALB, B. 32, 3130; H., B. 33, 3685; DOBBIE, LAUDER, TINKLER, Soc. 63, 598; KITASATO, Acta Phytochimica 3 [1927], 247; DEY, KANTAM, J. Indian Chem. Soc. 12 [1935], 430; C. 1935 II, 3921. — B. Bei der Oxydation von Hydrokotarnin (S. 470) mit Braunstein oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder mit Eisenchlorid-Lösung (BECKETT, WRIGHT, Soc. 28, 580, 581) oder mit alkoh. Jod-Lösung im Autoklaven bei 100° (BRUNS, Ar. 243, 63). Beim Erhitzen von 1-Benzyl-hydrokotarnin (S. 482) mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (PYMAN, Soc. 95, 1751). Aus Narkotin (Syst. No. 4475) beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (WÖHLER, A. 60, 1, 19; BE., W., Soc. 28, 575) oder salzsaurer Platinchlorid-Lösung (BLYTH, A. 50, 36) oder beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (ANDERSON, A. 86, 187; BR., Ar. 243, 60). Aus Narkotin sowie aus Gnoskopin (Syst. No. 4475) beim Kochen mit verd. Essigsäure (RABE, B. 40, 3283, 3286).

Farblose Krystalle (aus Äther), Nadeln (aus Benzol). Schmeckt bitter (WÖHLER, A. 50, 19). F: 132–133° (Zers.) (ROSE, A. 249, 157). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Äther; unlöslich in Kalilauge, löslich in Ammoniak und Soda-Lösung (BLYTH, A. 50, 39; vgl. MATTHIESSEN, A. Spl. 7, 62). Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind intensiv gelb (Wö., A. 50, 19); die Lösungen in Äther und Chloroform sind dagegen farblos (DOBBIE, LAUDER, TINKLER, Soc. 63, 599). Löslich in konz. Salpetersäure mit dunkelroter Farbe (BLYTH). Absorptionsspektrum der freien Base in Wasser, Äther, Methanol und verd. Natronlauge und des Chlorids in Wasser: D., L., T., Soc. 83, 598; vgl. D., L., T., Soc. 85, 121. Elektrische Leitfähigkeit der Base und des Chlorids in wäßr. Lösung bei 0° und 25°: HANTZSCH, KALB, B. 32, 3128; vgl. DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84 [1911], 225, 427. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ , der den Salzen zugrundeliegenden Ammoniumbase bei ca. 15°:  $>10^{-3}$  (VELEY, Soc. 95, 765).

Kotarnin gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure (ANDERSON, A. 86, 196; VONGERICHEN, B. 13, 1635; KIRPAL, M. 24, 525) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 160–170° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salpetersäure (KOENIGS, WOLFF, B. 29, 2191; SKRAUP, PICCOLI, M. 23, 274) Apophyllensäure (Bd. XXII, S. 158). Wird durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von etwas Alkali zu Oxykotarnin (S. 518), Kotarnsäuremethylimid (S. 520), Oxalsäure und sehr geringen Mengen Kotarnsäure (Bd. XIX, S. 304) oxydiert (WULFF, C. 1900 I, 1029; FREUND, WU., B. 35, 1737). Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung „Kotarninperoxyd“ (S. 485) (FR., B. 33, 388). Die Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung unter Druck bei 95–100° führt zu dem Jodid des Tarkoninmethyläthers (S. 477) (BRUNS, Ar. 243, 64). Bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure (BECKETT, WRIGHT, Soc. 28, 577) oder besser bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Schwefelsäure an einer Platinkathode (BANDOW, WOLFFENSTEIN, B. 31, 1577) erhält man Hydrokotarnin (S. 470). Beim Behandeln des Chlorids oder Bromids mit Brom in verdünnter wäßriger Lösung (WRIGHT, Soc. 32, 544; VONG., B. 14, 311) oder in Eisessig (FR., BECKER, B. 36, 1534) entsteht 5-Brom-kotarninperbromid (S. 477). Beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkoh. Lösung bildet sich salzsaures Kotarninoxim (Bd. XIX, S. 353) (ROSE, A. 254, 337). Kotarnin wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° in „Kotarnamin-säure“ (S. 474) und Methylchlorid gespalten (MATTHIESSEN, FOSTER, Pr. Roy. Soc. 12, 503; A. Spl. 2, 379; VONG., B. 14, 310). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh.



Lösung von Kotarnin entsteht Kotarninsulfid (S. 485) (Fr., B. 33, 387). Beim Stehenlassen oder Erwärmen mit Methyljodid ohne Lösungsmittel erhält man Kotarninjodid und Methylkotarnin-jodmethylat (Bd. XIX, S. 353) (Ro., A. 249, 156), während sich in methylalkoholischer Lösung Kotarnin-methyläther-jodmethylat (S. 485), in äthylalkoholischer Lösung Kotarnin-äthyläther-jodmethylat bildet (Ro., A. 254, 360, 364). Kotarnin liefert beim Behandeln mit absol. Alkohol 1-Äthoxy-hydrokotarnin (S. 485), mit Äthylmercaptan in Äther 1-Äthylmercapto-hydrokotarnin (S. 485) (Fr., BAMBERG, B. 35, 1752, 1753). Kondensiert sich mit Resorcin in warmem Alkohol zu 1-[2,4-Dioxy-phenyl]-hydrokotarnin (S. 495) (LIEBERMANN, GLAWE, B. 37, 2743). Gibt mit Aceton in Gegenwart von konz. Soda-Lösung Anhydrokotarninaceton (S. 519); analoge Verbindungen entstehen aus Kotarnin und Methylpropylketon, Acetophenon oder Malonester (LIE., KROPP, B. 37, 212; vgl. DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* 12, 430; C. 1935 II, 3921). Kondensiert sich in siedender alkoholischer Kalilauge mit Protocatechualdehyd zu einer Verbindung  $C_{10}H_{11}O_6N$ , mit Vanillin zu einer Verbindung  $C_{20}H_{17}O_6N$  (s. u.) (RENZ, HOFFMANN, B. 37, 1963). Beim Verreiben von Kotarnin mit wenig Essigsäureanhydrid erhält man Acetylkotarnin (Bd. XIX, S. 353) (AHLERS, B. 38, 2876). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge entsteht Benzoylkotarnin (Bd. XIX, S. 354) (ROSER, A. 254, 335). Beim Vermischen alkoh. Lösungen von Kotarnin und Benzylcyanid bildet sich 1-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-hydrokotarnin (S. 530) (FREUND, B. 37, 3336; vgl. HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103 [1913], 364, 366). Beim Behandeln von Kotarnin mit Blausäure in wäbr. Lösung oder von Kotarninchlorid mit Kaliumcyanid erhält man eine ölige Fällung, die sich rasch in Kotarnin-pseudocyanid (S. 529) verwandelt (HANTZSCH, KALB, B. 32, 3131; vgl. Fr., B. 33, 386). Beim Verreiben mit Anilin und wenig Wasser entsteht Kotarnin-anil (Bd. XIX, S. 353) (Fr., BECKER, B. 36, 1528). Kotarnin liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1-Methyl-hydrokotarnin (S. 471) (FREUND, B. 36, 4258); reagiert analog mit anderen Alkyl- und Arylmagnesiumverbindungen; dagegen tritt beim Umsetzen mit einer aus Äthylenbromid, Magnesium und Äther bereiteten Grignard-Lösung lediglich Reduktion zu Bis-hydrokotarnin (Syst. No. 4669) ein (Fr., B. 37, 3334; Fr., REITZ, B. 39, 2219; vgl. Fr., *Z. ang. Ch.* 22, 2471). Mit Cumaron kondensiert sich Kotarnin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Soda-Lösung zu „Anhydrokotarnincumaron“ (S. 477) (LIE., GLAWE, B. 37, 2742).

Physiologische Wirkung auf Frösche, Meerschweinchen, Kaninchen und Hunde: MARFORI, C. 1897 II, 368; vgl. a. PIERCE, *Soc.* 28, 585; FÜHNER, B. 39, 2437. Kotarninchlorid wird unter dem Namen Stypticin als blutstillendes Mittel angewandt (vgl. RABOW, JANSEN, Arzneiverordnungen, Bd. I [Leipzig 1930], S. 121). — Bestimmung als Pikrolonat: MATTHES, RAMMSTEDT, *Fr.* 46, 570. — Chlorid  $C_{12}H_{14}O_3N \cdot Cl + 2H_2O$  (SALWAY, *Soc.* 97 [1910], 1216). Farblose Nadeln (S.). Äußerst leicht löslich in Wasser (BLYTH, A. 50, 41). Schmeckt bitter (MATTHIESSEN, FOSTER, A. *Spl.* 7, 62). — Bromid  $C_{12}H_{14}O_3N \cdot Br + 2H_2O$ . Fast farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WRIGHT, *Soc.* 32, 543). — Jodid  $C_{12}H_{14}O_3N \cdot I$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte (ROSER, A. 249, 157). —  $C_{12}H_{14}O_3N \cdot I + 2I$ . Braune Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (HJORTDAHL, *J. pr.* [2] 2, 456). F: 142° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 456). Leicht löslich in heißem Alkohol (J.). — Chloraurat. Dunkelrot (BLYTH, A. 50, 41). —  $C_{12}H_{14}O_3N \cdot Cl + HgCl_2$ . Blaßgelbe Prismen (WÖHLER, A. 50, 19). — Eisenchlorid-Doppelsalz („Kotargit“)  $C_{12}H_{14}O_3N \cdot Cl + FeCl_3$ . Rubinrote Krystalle. F: 104–105° (VOSWINKEL, D. R. P. 161400; C. 1905 II, 181; *Frdl.* 8, 1170). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther. Beim Erhitzen der wäbr. Lösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag. —  $2C_{12}H_{14}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Citronengelbe Krystalle (Wö., A. 50, 20), rote Prismen (BLYTH, A. 50, 37). Schwer löslich in Wasser (BL.). — Salz der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure  $C_{12}H_{14}O_3N + C_4H_2O_6Br_2$  (LIEBERMANN, B. 26, 252). — Neutrales Phthalat. Schmilzt unscharf bei 102–105° (Zers.); löslich in ca. 1 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; geht in alkoh. Lösung leicht in das saure Phthalat über (KNOLL & Co., D. R. P. 175079; C. 1906 II, 1539; *Frdl.* 8, 1168; vgl. KN. & Co., D. R. P. 180395; C. 1907 I, 595; *Frdl.* 8, 1169). — Saures Phthalat. Hellgelbe Krystalle. Schmilzt unscharf bei ca. 115° (Zers.). Löslich in ca. 50 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (KN. & Co.). — Pikrolonat. F: 205–210° (MATTHES, RAMMSTEDT, *Fr.* 46, 570).

#### Umwandlungsprodukte des Kotarnins von unbekannter Konstitution.

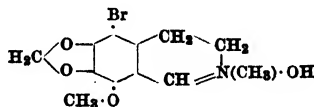
Verbindung  $C_{10}H_{11}O_6N$ . B. Beim Kochen äquimolekularer Mengen Kotarnin und Protocatechualdehyd mit wenig alkoh. Kalilauge (RENZ, HOFFMANN, B. 37, 1964). —  $C_{10}H_{11}O_6N + HCl + H_2O$ . Goldglänzende Nadeln. F: 159–160°. Gibt in wäbr. Lösung mit Ammoniak eine tiefrote Färbung.

Verbindung  $C_{20}H_{17}O_6N$ . B. Aus Kotarnin und Vanillin analog der vorangehenden Verbindung (RENZ, HOFFMANN, B. 37, 1963). —  $C_{20}H_{17}O_6N + HCl + H_2O$ . Goldglänzende Nadeln. F: 198°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Salzsäure. Die gelbe wäbrige Lösung gibt mit Ammoniak eine tiefrote Färbung.

Verbindung  $C_{30}H_{19}O_4N$  („Anhydrokotarnincumaron“). *B.* Aus Kotarnin und Cumaron in Alkohol bei Gegenwart von Soda-Lösung (LIEBERMANN, GLAWE, *B.* 37, 2742). — Gelblich, amorph. *F.*: 66–71°. —  $2C_{30}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken.

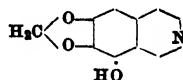
Derivate des Kotarnins, die sich nur von der Formel VIII (S. 475) ableiten lassen, s. Bd. XIX, S. 352 f.

**2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, 5-Brom-kotarnin**  $C_{11}H_{14}O_4NBr$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Die Konstitution der Base entspricht den Formeln VII bzw. VIII, die der Salze der Formel VI (S. 475). *B.* Das Perbromid (s. u.) entsteht beim Behandeln von Kotarninchlorid oder -bromid mit sehr verd. Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 544; VONGERICHEN, *B.* 14, 311) oder mit Brom in Eisessig unter Kühlung (FREUND, BECKER, *B.* 36, 1534); man zerlegt es in wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff (FR., B.). — Krystalle. *F.*: 135° (FR., B.). Löslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol (WRIGHT, *Soc.* 32, 532). — Beim Erhitzen auf höhere Temperatur geht das Bromid in Tarkoninbromid (WRIGHT, *Soc.* 32, 535), das Perbromid in Bz-Brom-tarkoninbromid (S. 478) über (W., *Soc.* 32, 539; VONG.). 5-Brom-kotarnin gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 5-Brom-hydrokotarnin (W., *Soc.* 32, 534). Bei Einw. von Bromwasser auf das Bromid entsteht das Perbromid (W., *Soc.* 32, 533). Beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid erhält man 5-Brom-1-äthyl-hydrokotarnin (S. 473) (FR., REITZ, *B.* 39, 2225). — Bromid  $C_{11}H_{13}O_4BrN \cdot Br + H_2O$ . Krystalle (W., *Soc.* 32, 532). — Perbromid  $C_{11}H_{13}O_4BrN \cdot Br + 2Br$ . Orangerote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 200° (Zers.) (DEY, SRINIVASAN, *J. Indian chem. Soc.* 12 [1935], 531). Geht bei längerem Erhitzen auf 100° sowie beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Silberoxyd oder Kalilauge in das Bromid (s. o.) über (W., *Soc.* 32, 537, 539). —  $2C_{11}H_{13}O_4BrN \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (W., *Soc.* 32, 532).

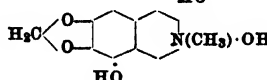


### 3. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ .

**1. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-isochinolin**  $C_{10}H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

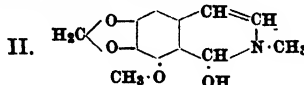
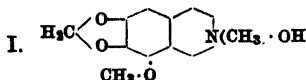


**2-Methyl-8-oxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd, Tarkonin**  $C_{11}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-kotarninbromid (s. o.) auf 190–210°; die Base bezw. Anhydrobase entsteht anscheinend bei der fraktionierten Fällung des Bromids in wäßr. Lösung mit Natronlauge (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). Das Chlorid erhält man beim Erhitzen von 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumchlorid (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 140–150° (ROSER, *A.* 245, 321). — Beim Erhitzen des Chlorids oder Bromids auf 200° entsteht eine Verbindung  $C_{30}H_{19}O_4N_2$  (s. u.) (W., *Soc.* 32, 536; vgl. VONGERICHEN, *B.* 14, 312). — Chlorid  $C_{11}H_{10}O_4N \cdot Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). —  $2C_{11}H_{10}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelb, amorph. Löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol (R.).



Verbindung  $C_{30}H_{19}O_4N_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Tarkoninchlorid oder -bromid auf 200°; entsteht daher neben diesem auch beim Erhitzen von 5-Brom-kotarninbromid auf 190–210° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535; vgl. VONGERICHEN, *B.* 14, 312). — Kupferglänzend, indigoblau. Löslich in konz. Bromwasserstoffsäure mit purpurvioletter Farbe (W.). —  $4C_{30}H_{19}O_4N_2 + 3HBr(?)$ . Kupferglänzend, indigoblau, undeutlich kristallinisch (W.). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, äußerst schwer löslich in Wasser mit violetter, schwer in siedendem Eisessig und Anilin mit tiefbauer Farbe (W.). —  $2C_{30}H_{19}O_4N_2 + H_2SO_4$ . Blau, kupferglänzend. Die Lösung in Schwefelsäure ist purpurrot (W.).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd** bezw. **2-Methyl-1-oxy-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2-dihydro-isochinolin**  $C_{11}H_{13}O_4N$ ,



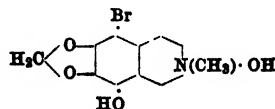
Formel I bzw. II, **Tarkonin-methyläther** („Tarkonin“). *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Hydrokotarnin oder Kotarnin mit alkoh. Jod-Lösung unter Druck auf 95°

bis 100° (BRUNS, *Ar.* 243, 62, 64). Das Perjodid entsteht beim Kochen von Narkotinperjodid mit verd. Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 444) oder von Narkotinhydrochlorid mit Jod und verd. Alkohol (ROSER, *A.* 245, 316, 320); beim Behandeln des Perjodids in alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd entsteht das Jodid; beim Behandeln der Salze mit Silberoxyd entsteht die freie Base (J., *J. pr.* [2] 2, 447, 448; R.). — Gelbe Masse. Die Lösung fluoresciert und reagiert stark alkalisch (J.; R.). — Das Jodid gibt beim Erwärmen mit Zink und verd. Schwefelsäure Hydrokotarnin (BRUNS, *Ar.* 243, 61). Beim Schütteln der wäBr. Lösung des Chlorids mit Bromwasser entsteht das Perbromid des Bz.-Brom-tarkonin-methyläthers (S. 480) (R., *A.* 245, 324). Beim Kochen der Base mit Wasser erhält man wenig „Pseudomethyltarkoninsäure“ (s. u.) und Formaldehyd (R., *A.* 245, 323; vgl. R., *A.* 254, 367), beim Kochen mit Barytwasser wenig „Methyltarkoninsäure“ (s. u.) (R., *A.* 254, 366). Das Chlorid spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140–150° in Tarkonin (S. 477) und Methylchlorid (R., *A.* 245, 321). — Chlorid. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ROSER, *A.* 245, 321). Fluoresciert in verd. Lösung intensiv gelbgrün (R., *A.* 245, 320; vgl. J., *J. pr.* [2] 2, 448). — Jodid  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot I$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 192° (BRUNS, *Ar.* 243, 60). Vereinigt sich mit Jod zum Perjodid (R., *A.* 245, 320). — Perjodide:  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot I + 2I$ . Rotbraune Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Rhombisch (HJORTDAHL, vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 446). F: 160° (R., *A.* 245, 320). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther (J.). Vereinigt sich mit Jod in Alkohol zu der folgenden Verbindung. —  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot I + 6I$ . Graugrüne, metallglänzende Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch (J., *J. pr.* [2] 2, 454). F: 67–70° (J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (J.). — Sulfat  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot O \cdot SO_3H$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser mit grünlicher Fluorescenz, leicht in Alkohol (BRUNS, *Ar.* 243, 67). —  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 450). —  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot I + BiI_3$ . Rote Krystalle. Unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (J., *J. pr.* [2] 2, 452). —  $2C_{11}H_{11}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (J., *J. pr.* [2] 2, 449).

„Methyltarkoninsäure“  $C_{11}H_{11}O_3N^1$ . B. In geringer Menge bei längerem Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung von Tarkoninmethyläther in Barytwasser (ROSER, *A.* 254, 366). — Gelbe Nadeln mit 2  $H_2O$ . F: 244°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Löslich in Alkalilaugen und in Säuren. Wird aus den alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. —  $C_{11}H_{11}O_3N + HCl + H_2O$ . Farblose Prismen oder Nadelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_{11}H_{11}O_3N + H_2SO_4 + aq$ . Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser.

„Pseudomethyltarkoninsäure“  $C_{11}H_{11}O_3N^1$ . B. In geringer Menge beim Kochen von Tarkoninmethyläther in wäBr. Lösung, neben Formaldehyd (ROSER, *A.* 245, 323; vgl. R., *A.* 254, 367). — Niederschlag (aus Essigsäure durch Ammoniak gefällt). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen, unlöslich in Ammoniak. Wird aus den alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. — Hydrochlorid. Wasserhaltige Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure. —  $2C_{11}H_{11}O_3N + H_2SO_4 + 6H_2O$ . Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. —  $C_{11}H_{11}O_3N + H_2SO_4 + 3H_2O$ . Prismen.

2-Methyl-5-brom-8-oxy-6,7-methylenedioxy-isochinoliniumhydroxyd, Bz.-Brom-tarkonin  $C_{11}H_{10}O_4NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen

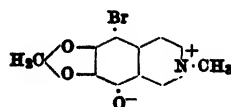


von trockenem 5-Brom-kotarnin-perbromid auf 160° (WRIGHT, *Soc.* 32, 539; VONGERICHTEN, *B.* 14, 311; *A.* 210, 84). — Beim Behandeln der Salze mit Ammoniak oder Soda-Lösung entsteht Anhydro-[Bz.-brom-tarkonin] (S. 479) (W.; V.). Gegen 300° zersetzen sich Chlorid und Bromid unter Bildung reichlicher Mengen der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_6N_2$  (S. 477) (W.; V., *B.* 14, 312). Weitere Umsetzungen s. bei der Anhydro-Verbindung. — Chlorid  $C_{11}H_{10}O_4BrN \cdot Cl + 2H_2O$ . Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (W.; V., *A.* 210, 84). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol; wird schon durch kaltes Wasser zerlegt (V., *B.* 14, 312; *A.* 210, 84). — Bromid  $C_{11}H_{10}O_4BrN \cdot Br$ . Gelbe Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus 90%igem Alkohol), Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, ziemlich leicht in der Wärme zu einer orangegelben Lösung (W.). —  $2C_{11}H_{10}O_4BrN \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote

<sup>1)</sup> Bei der Bildung dieser Verbindung ist vielleicht die Methylenedioxy-Gruppe aufgespalten; über ähnliche Reaktionen vgl. z. B. THOMS, *B.* 86, 3447; SPÄTH, QUISTENSKY, *B.* 60, 1892.

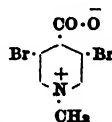
Nadeln (aus heißer konzentrierter Salzsäure) (V., A. 210, 85). Schmilzt beim Erhitzen unter starkem Aufblähen (W.).

Anhydro-[3-methyl-5-brom-8-oxy-6,7-methylenedioxy-isochinoliniumhydroxyd], Anhydro-[Bs-brom-tarkonin]  $C_{11}H_9O_5NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln der Bz-Brom-tarkoninsalze (S. 478) mit Ammoniak oder Soda-Lösung (WRIGHT, Soc. 32, 541; VONGERICHTEN, B. 14, 312; A. 210, 84; vgl. s. KNOOR, B. 30, 922 Anm. 6). — Orangefarbene Nadeln mit  $2H_2O$  (aus Wasser oder verd. Alkohol). Wird bei  $100^\circ$  unter Rotfärbung wasserfrei (W.; V., B. 14, 312); F:  $235-238^\circ$  (Zers.) (V., B. 14, 312). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und starkem Alkohol (V., B. 14, 312), unlöslich in Äther (W.). — Liefert beim Erhitzen auf ca.  $300^\circ$  die Verbindung  $C_{20}H_{14}O_6N_2$  (S. 477) (W.; V., B. 14, 312). Gibt beim Erhitzen mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad Apophyllensäure (Bd. XXII, S. 158), Bromoform und Kohlendioxyd (V., A. 210, 85). Einw. von Bromwasser auf die freie Base bzw. das salzsaure Salz (Bz-Brom-tarkoninchlorid, S. 478) und folgendes Kochen führt nacheinander zu Cuprin (s. u.), Brom-apophyllensäure (Bd. XXII, S. 159) und Dibrom-apophyllin (s. u.) (V., A. 210, 86, 87, 89). Einw. von Natriumamalgam; ROSE, A. 254, 356. Beim Erhitzen von Anhydro-[Bs-brom-tarkonin] mit Wasser im Rohr auf  $130^\circ$  erhält man Tarnin (s. u.) und Cupronin (S. 480) (V., B. 14, 315; A. 212, 187, 190). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $130-140^\circ$  entsteht neben Kohlendioxyd und Kohlenoxyd Nartinsäure (S. 480) (V., B. 14, 313; A. 212, 192). Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr bildet sich 2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-isochinoliniumjodid (S. 480) (V., A. 212, 171). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht (V., B. 14, 313). — Salze: s. 2-Methyl-5-brom-8-oxy-6,7-methylenedioxy-isochinoliniumsalze (S. 478).



Cuprin  $C_{11}H_9O_5N$  oder  $C_{22}H_{14}O_6N_2$ . B. Bei allmählichem Zufügen einer Lösung von 5–6 g Brom in Wasser zu einer wäßr. Lösung von 10 g Bz-Brom-tarkoninchlorid und nachfolgendem Kochen der Reaktions-Lösung (VONGERICHTEN, A. 210, 87, 89). — Dunkelblaue, kupferglänzende, mikroakopische Nadeln. Zersetzt sich oberhalb  $280^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe, unlöslich in Äther. Löslich in verd. Säuren mit tiefblauer, in konz. Säuren mit braunroter Farbe. — Gibt bei weiterer Einw. von Brom x-Brom-apophyllensäure (Bd. XXII, S. 159), dann Dibromapophyllin (s. u.). Ist beständig gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure. — Hydrochlorid. Braungelb glänzende, wasserhaltige Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe. Wird durch Alkalidicarbonat-Lösung zerlegt. — Chloroplatinat. Tiefblauer Niederschlag.

Dibromapophyllin  $C_7H_5O_3NBr_2$  (vielleicht 3,5-Dibrom-isonicotinsäure-methylbetain, s. nebenstehende Formel?). B. Entsteht als Endprodukt bei Einw. von Bromwasser auf Bz-Brom-tarkoninchlorid und folgendem Kochen der Reaktions-Lösung (VONGERICHTEN, A. 210, 89, 94). — Farblose Tafeln mit  $4H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei  $229^\circ$  (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Die alkal. Lösungen werden beim Erhitzen braunrot. Verhält sich wie eine zweisäurige Base; die neutralen Salze gehen beim Kochen mit Wasser in die basischen Salze über<sup>1)</sup>. — Reduziert in der Wärme Silberoxyd. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $180^\circ$  erhält man neben Methylchlorid und Kohlendioxyd 3,5-Dibrom-pyridin und 1-Methyl-3,5-dibrom-pyridiniumchlorid; bei  $200-210^\circ$  entsteht anstatt letztgenannter Verbindung nur noch 3,5-Dibrom-pyridin. —  $2C_7H_5O_3NBr_2 + HCl$ . Nadeln. —  $C_7H_5O_3NBr_2 + HCl$ . Tafeln. Verliert schon an feuchter Luft Chlorwasserstoff. —  $2C_7H_5O_3NBr_2 + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich von ca.  $170^\circ$  an. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Die alkal. Lösung wird beim Kochen rot. —  $C_7H_5O_3NBr_2 + HBr$ . Krystalle. — Sulfat. Nadeln. Schwerer löslich in Wasser als Hydrochlorid und Hydrobromid. — Nitrat. Prismen. —  $4C_7H_5O_3NBr_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangerote Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure.



Tarnin  $C_{11}H_9O_5N$  oder  $C_{11}H_9O_5N$ . B. Neben Cupronin (S. 480) beim Erhitzen von Anhydro-[Bs-brom-tarkonin] mit Wasser im Rohr auf  $130^\circ$  (VONGERICHTEN, B. 14, 315; A. 212, 187). — Wasserhaltige, orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Verliert bei  $110^\circ$  sowie über konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung Wasser und ist dann äußerst hygroskopisch; ist bei  $280^\circ$  noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Bildet mit Säuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Wird aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien gefällt. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $160^\circ$  in Nartinsäure (S. 480) und Kohlenoxyd über (V., A. 212, 190). — Die farblose Lösung in konz.

<sup>1)</sup> Über „basische Salze“ von Betainen vgl. z. B. TURNAU, M. 26, 537.

Schwefelsäure wird beim Erhitzen braunrot. — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol. — Hydrobromid. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $2C_{11}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus konz. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

Cupronin  $C_{30}H_{15}O_6N_3$ . *B. s. S. 479* bei Tarnin. — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Soda-Lösung und Natronlauge mit tiefbrauner Farbe, löslich in verd. Mineralsäuren mit blavioletter Farbe (VONGERICHTEN, *A. 212*, 191). — Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $160^\circ$  unverändert (V., *A. 212*, 191). — Die Lösung in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ist fuchsinrot. —  $C_{30}H_{15}O_6N_3 + HCl$  (bei  $100^\circ$ ). Kupferglänzende Nadeln (V., *A. 212*, 191). —  $C_{20}H_{15}O_6N_3 + HBr$ . Kupferglänzende, blaugrüne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser mit tiefblauer Farbe, die allmählich in Violett übergeht (V., *B. 14*, 315).

Nartinsäure  $C_{30}H_{15}O_6N_3$  (oder  $C_{10}H_5O_2N$ ?). *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-[Bz-brom-tarkonin] mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $130$ – $140^\circ$  oder von Tarnin (*S. 479*) mit konz. Salzsäure auf  $160^\circ$  (VONGERICHTEN, *B. 14*, 313; *A. 212*, 190, 192). — Orangeroter Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird. Zersetzt sich unterhalb  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in verd. Salzsäure; die rotbraune Lösung in Alkalilauge entfärbt sich beim Aufbewahren an der Luft (V., *B. 14*, 315). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat geringe Mengen einer oberhalb  $250^\circ$  schmelzenden Pyridincarbonsäure. Reduziert Silbernitrat-Lösung augenblicklich. Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Natronkalk tritt Pyridingeruch auf. Wird bei Einw. von Bromwasser und folgendem Kochen größtenteils zersetzt. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Fuchsinrot übergeht. Die Hydrochloride geben in Lösung mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. —  $C_{30}H_{15}O_6N_3 + HCl$ . *B.* Beim Erwärmen des Dihydrochlorids mit Wasser (V.). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Geht beim Kochen mit Wasser in ein röteliches, basischeres Salz über. —  $C_{30}H_{15}O_6N_3 + 2HCl$ . Hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird bei ca.  $220^\circ$  grün, schmilzt oberhalb  $275^\circ$  zu einer blauschwarzen, in siedendem Wasser leicht löslichen Masse. — Sulfat. Gelbe Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in ein schwer lösliches basisches Salz über.

## 2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-

isochinoliniumhydroxyd, Bz-Brom-tarkonin-methyläther

$C_{11}H_{13}O_3NBr$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Perbromid entsteht beim Schütteln einer wäbr. Lösung von Tarkonin-methylätherchlorid (*S. 478*) mit Bromwasser (ROSER, *A. 245*, 324). Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Anhydro-[Bz-brom-tarkonin] (*S. 479*) mit Methyljodid im Rohr auf  $100^\circ$ ; man behandelt es in wäbr. Lösung mit Silberoxyd (VONGERICHTEN, *A. 212*, 171, 173). — Orangerote Nadeln. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (V.). — Das Jodid zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Anhydro-[Bz-brom-tarkonin] und Methyljodid; daneben entstehen u. a. Polyoxy-methylen, Formaldehyd und Bromwasserstoff (V.). Beim Kochen der freien Base (R.) oder des Jodids (V.) mit Barytwasser erhält man Methylbromtarkoninsäure (s. u.) und Formaldehyd. — Chlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (R.). — Bromid  $C_{11}H_{11}O_3BrN \cdot Br + H_2O$ . *B.* Aus dem Perbromid beim Kochen mit Alkohol oder besser beim Behandeln der wäbr. Lösung mit Schwefelwasserstoff (R.). Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). — Perbromid  $C_{11}H_{11}O_3BrN \cdot Br + 2Br$ . Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*:  $165^\circ$  (Zers.) (R.). — Jodid  $C_{11}H_{11}O_3BrN \cdot I$ . Gelbe Nadeln. Wird von  $170^\circ$  an braun; *F.*:  $203$ – $204^\circ$  (Zers.) (V.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $C_{11}H_{11}O_3BrN \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird durch heißes Wasser teilweise zerlegt (R.). —  $2C_{11}H_{11}O_3BrN \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser) (V.; R.).

Methylbromtarkoninsäure  $C_{11}H_{10}O_3NBr$  (vielleicht 5-Brom-

6,7-dioxy-8-methoxy-isochinolin-methylbetain, s. neben-

stehende Formel). *B.* Beim Kochen von Bz-Brom-tarkonin-methyl-

äther oder dessen Jodid mit Barytwasser (VONGERICHTEN, *A. 212*, 174,

177; ROSE, *A. 245*, 326). — Gelbe Prismen mit  $2H_2O$  (aus Wasser).

Schmilzt wasserfrei bei  $223^\circ$  (V.),  $233^\circ$  (R.). Fast unlöslich in kaltem,

leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; ziemlich

schwer löslich in Essigsäure, leicht in verd. Mineralsäuren; löslich in Soda-Lösung, sehr leicht

löslich in Alkalilaugen (V., *A. 212*, 179, 180). Reagiert in wäbr. Lösung neutral; bildet mit

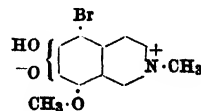
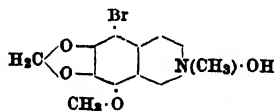
Säuren und Basen Salze (V., *A. 212*, 179). — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Siedehitze

(V.). Einw. von Bromwasser: V., *A. 212*, 182. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr

auf  $150$ – $160^\circ$  entsteht Tarkonsäure (*S. 481*) (V.). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure

wird beim Erwärmen braunrot (V.). Eisenchlorid erzeugt in kalter wäbriger Lösung einen

rotbraunen Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen oder Zufügen von überschüssigem

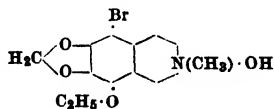


Eisenchlorid violett färbt (V.). — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser (V., A. 212, 179). — Natriumsalz. Hellgelbe Nadeln (V.). —  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr})_2$ . Hellgrüne Krystalle (V.). —  $2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser (V.).

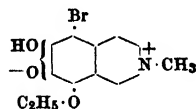
Tarkonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . B. Beim Erhitzen von Methylbromtarkoninsäure (S. 480) oder Äthylbromtarkoninsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150–160° und Zersetzen des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumdicarbonat (VONGERICHTEN, A. 212, 184). — Gelbe Nadeln. Sehr leicht oxydierbar. Löslich in Sodälösung und Alkalilauge mit brauner Farbe; die alkal. Lösung wird bei Berührung mit Luft grünblau. — Reduziert Silbernitrat-Lösung augenblicklich. Beim Erwärmen des Hydrochlorids in wäßr. Lösung erhält man gelbe Nadeln (Hydrochlorid der Nartinsäure?). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. —  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ . Gelblichke Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

**2-Methyl-5-brom-8-äthoxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd, Bz - Brom - tarkonin - äthyläther**

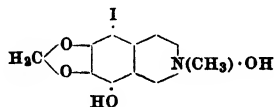
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NBr}$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Anhydro-[Bz-brom-tarkonin] mit Äthyljodid im Rohr; man behandelt es in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (VONGERICHTEN, A. 212, 173). — Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Beim Kochen der Base oder des Jodids mit Barytwasser erhält man Äthylbromtarkoninsäure (s. u.) (V., A. 212, 182). — Jodid  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NBr} \cdot \text{I}$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 205–206° (Zers.). —  $2\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NBr} \cdot \text{I} + \text{PtCl}_4$ . Nadeln.



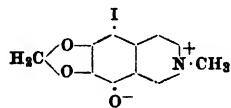
Äthylbromtarkoninsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$  (vielleicht 5-Brom-6.7-dioxy-8-äthoxy-isochinolin-äthylbetain, s. nebenstehende Formel?). B. Beim Kochen von Bz-Brom-tarkonin-äthyläther oder dessen Jodid mit Barytwasser (VONGERICHTEN, A. 212, 182). — Gelbe Nadeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). F: 223–225° (Zers.). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Essigsäure und Mineralsäuren. Die wäßr. Lösung reagiert neutral; bildet mit Säuren und Basen Salze. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150–160° Tarkonsäure (s. o.). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braunrot. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid mit violetter, in der Wärme brauner Farbe löst. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr})_2$ . Gelbgrüne Flocken. —  $2\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.



**2-Methyl-5-jod-8-oxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd, Bz-Jod-tarkonin**  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NI}$ , s. nebenstehende Formel. — Chlorid  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NI} \cdot \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Behandeln von Anhydro-[Bz-jod-tarkonin] (s. u.) mit Salzsäure (ROSER, A. 245, 320). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Salzsäure.

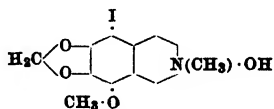


**Anhydro-[2-methyl-5-jod-8-oxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd], Anhydro-[Bz-jod-tarkonin]**  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NI}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Chlorid des Bz-Jod-tarkonin-methyläthers (s. u.) bei allmählichem Erhitzen auf 180° (ROSER, A. 245, 319). — Gelbrote Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und wird dabei dunkelrot.

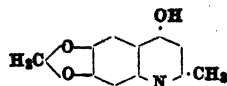


**2-Methyl-5-jod-8-methoxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd, Bz - Jod - tarkonin - methyläther**

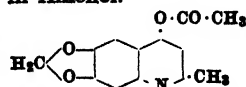
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI}$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Perjodid entsteht neben dem Perjodid des Tarkoninmethyläthers beim Kochen von salzsaurem Narkotin mit Jod und verd. Alkohol; beim Behandeln des Perjodids mit Schwefelwasserstoff in warmem Wasser erhält man das Jodid (ROSER, A. 245, 316). — Chlorid  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI} \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Leichter löslich in Wasser als das Jodid. Geht bei allmählichem Erhitzen auf 180° in die vorangehende Verbindung über. — Jodid  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI} \cdot \text{I}$ . Dichroitische, gelbe Nadeln oder Prismen. Fast unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser. — Perjodid  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI} \cdot \text{I} + 2\text{I}$ . Dunkle Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 171°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. —  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). —  $2\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Wasser.



**2. 4-Oxy-6.7-methylenedioxy-2-methyl-chinolin, 4-Oxy-6.7-methylenedioxy-chinaldin**  $C_{11}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxo-Form. *B.* Beim Kochen von [6-Nitro- $\alpha$ -oxy-3.4-methylenedioxy-benzyl]-aceton (Bd. XIX, S. 203) mit Zinkstaub und Wasser (HERZ, *B.* 38, 2855). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, schwer in Äther. —  $C_{11}H_9O_3N + HCl$ . Nadeln. *F.*: 230° bis 235° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. —  $2C_{11}H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . — Orangefarbene Nadeln. *F.*: 234°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

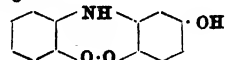


**6.7-Methylenedioxy-4-acetoxy-2-methyl-chinolin, 6.7-Methylenedioxy-4-acetoxy-chinaldin**  $C_{13}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZ, *B.* 38, 2856). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Ligroin.



#### 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ .

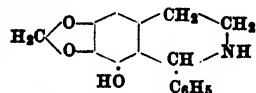
**Oxy-Verbindung**  $C_{11}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



Verbindung  $C_{11}H_9ONS_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \quad S \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot OH$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 3-Oxy-diphenylamin, Bd. XIII, S. 411.

#### 5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ .

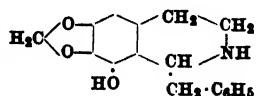
**1. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{16}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenyl-hydrokotarnin**  $C_{18}H_{19}O_3N = H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_4(O \cdot CH_3) \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$

*B.* Beim Behandeln von Kotarninchlorid oder Kotarnin-pseudocyanid (S. 529) mit Phenylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, REITZ, *B.* 39, 2229). — Säulen (aus Ligroin oder 50%igem Alkohol). *F.*: 97—98°. — Physiologisches Verhalten: HEINZ, *B.* 39, 2236. — Hydrojodid. Krystalle. *F.*: 218° (F., R.).

**2. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{17}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



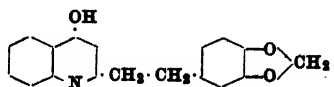
**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Benzyl-hydrokotarnin**

$C_{19}H_{21}O_3N = H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_4(O \cdot CH_3) \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$  *B.* Beim Behandeln von Kotarnin-pseudocyanid (S. 529) mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (FREUND, REITZ, *B.* 39, 2231). — Tafeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). *F.*: 70° (F., R.). — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Kotarnin (PYMAN, *Soc.* 96, 1751). — Physiologisches Verhalten: HEINZ, *B.* 39, 2236. —  $C_{19}H_{21}O_3N + HI$ . Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 217—218° (F., R.).

#### 6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ .

**4-Oxy-2-[3.4-methylenedioxy- $\beta$ -phenäthyl]-chinolin, 4-Oxy-2-homopiperonyl-chinolin,**

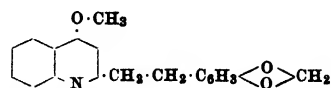
**Pyrocusparin**  $C_{15}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxo-Form. Zur Konstitution vgl. TROEGER, MÜLLER, *Ar.* 252 [1914], 462, 492. — *B.* Aus Cusparin (s. u.) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (BECKURTS, FRERICHS, *C.* 1903 II, 1010; *Ar.* 243, 483; vgl. KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 365) oder beim Erhitzen mit Harnstoff auf 220—250° (BECKURTS, FR.).





— Nadeln, die an der Luft bräunlich werden. F: 255° (Tr., Beck, Ar. 251 [1913], 261; Tr., M.). Bildet mit Säuren farblose Salze (Beckurts, Fr.). — Liefert bei weiterer Einw. von schmelzendem Kaliumhydroxyd Protocatechusäure (Beckurts, Fr.).

**4-Methoxy-2-homopiperonyl-chinolin, Cusparin**  
 $C_{19}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TROEGER, BECK, Ar. 251 [1913], 247, 254; SPÄTH, BRUNNER, B. 57 [1924], 1246.



Die unter dem Namen Cusparidin von BECKURTS, NEHRING, Ar. 229, 595, 608 beschriebene Verbindung erwies sich als nicht einheitliches Cusparin (vgl. TROEGER, KROSEBERG, Ar. 250 [1912], 495; Tr., BÖNICKE, Ar. 258 [1920], 251; Tr., P. C. H. 70 [1929], 215).

V. und Darst. Cusparin findet sich neben Galipin und anderen Alkaloiden in der Rinde des Angostura baums *Cusparia trifoliata* (Galipea officinalis) (KÖRNER, BÖHRINGER, G. 13, 364; BECKURTS, NEHRING, Ar. 229, 595, 597); Trennung von Galipin auf Grund der geringeren Löslichkeit der Salze, besonders des Oxalats: KÖ., BÖH.; TROEGER, KROSEBERG, Ar. 250 [1912], 494. Zur Gewinnung und Trennung des Cusparins von anderen Alkaloiden der Angostura-Rinde vgl. a. KÖ., BÖH.; BE., NE.; BE., FRERICHS, C. 1903 II, 1010; Ar. 243, 470; Tr., MÜLLER, Ar. 248 [1910], 2; SPÄTH, EBERSTALLER, B. 57 [1924], 1689.

Farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 92° (KÖRNER, BÖHRINGER, G. 13, 364), 91–92° (TROEGER, MÜLLER, C. 1909 II, 1571; vgl. a. Tr., RUNNE, Ar. 249 [1911], 186, 190). Löslich in Äther, leichter in Alkohol (K., BÖ.), leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther (BECKURTS, NEHRING, Ar. 229, 605). — Cusparin liefert bei der Zinkstaub-Destillation Pyridin<sup>1)</sup> (Tr., M., C. 1909 II, 1570). Einw. von Oxydationsmitteln: Tr., M. Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in Essigsäure Dichlorcusparin (s. u.) (BE., FRERICHS, Ar. 243, 480; vgl. Tr., P. C. H. 70 [1929], 229). Bei Einw. von Brom auf eine wäßr. Lösung von Cusparinhydrochlorid entsteht Bromcusparin (BE., Fr., Ar. 243, 476). Beim Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure erhält man gelbe Nadeln (BE., Fr., C. 1903 II, 1011; Ar. 243, 481). Cusparin geht bei Einw. von geschmolzenem Kaliumhydroxyd in Pyrocusparin (S. 482) und weiter in Protocatechusäure über (BE., Fr.; vgl. K., BÖ.). Pyrocusparin bildet sich auch, neben einer bei 142° schmelzenden Base, beim Erhitzen von Cusparin mit Harnstoff auf 220–250° (BE., Fr.). Cusparin verbindet sich mit Methyljodid und Äthyljodid zu den entsprechenden Jodalkylaten (S. 484) (BE., N., Ar. 229, 608; BE., Ar. 233, 415, 421; BE., Fr.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzgrüner Farbe, die bald in Kirschrot übergeht (BE., N., Ar. 229, 606; BE., Ar. 233, 412). Weitere Farbreaktionen: BE., N.; BE.

Salze. Vgl. dazu TROEGER, P. C. H. 70 [1929], 220–222. —  $C_{19}H_{17}O_3N + 2Br$ . B. Aus dem Perbromid des Hydrobromids (s. u.) beim Erwärmen in alkoh. Lösung (BECKURTS, Ar. 233, 414). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. —  $C_{19}H_{17}O_3N + HCl + 3H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Schmeckt bitter (BE., NEHRING, Ar. 229, 606; BE., Ar. 233, 413). Schwer löslich in Wasser (KÖRNER, BÖHRINGER, G. 13, 365; BE., N.; BE.), leicht löslich in Alkohol (BE., N.). —  $C_{19}H_{17}O_3N + HBr$ . Bitter schmeckende Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (BE., N.; BE.). Liefert bei Einw. von Brom in wäßr. Lösung das Perbromid  $C_{19}H_{17}O_3N + HBr + 2Br$  (hellgelb, amorph, F: 171°) (BE.). —  $C_{19}H_{17}O_3N + HI + 2I + 2H_2O$ . Dunkelgraugrüne Nadeln (aus Alkohol) (BE., FRERICHS, Ar. 243, 480). —  $2C_{19}H_{17}O_3N + H_2SO_4 + aq$ . Nadeln (aus Wasser). Schmeckt sehr bitter (BE., N.; BE.). Schwer löslich in Wasser (K., BÖ.; BE., N.; BE.), leichter in Alkohol (BE., N.). —  $2C_{19}H_{17}O_3N + H_2Cr_2O_7$ . Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Wird am Licht bald braun (BE., Fr., Ar. 243, 475). —  $C_{19}H_{17}O_3N + HNO_3 + H_2O(?)$ . Gelbliche, mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Wird an der Luft bald dunkler (BE., Fr.). —  $C_{19}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Gelbrote Nadeln (aus Alkohol + rauchende Salzsäure). F: 165° (BE., N.). Fast unlöslich in Wasser (BE., N.; BE.). —  $2C_{19}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser) (BE., N.). Gelbe Nadeln mit  $6H_2O$  (BE.). F: 179° (BE., N.; BE.). — Acetat. Krystalle. Äußerst leicht löslich in Wasser (K., BÖ.; BE., Fr.). — Oxalat. Sehr schwer löslich in Wasser (K., BÖ.).

Dichlorcusparin  $C_{19}H_{15}O_3NCl_2$ . B. Bei vorsichtigem Behandeln einer Lösung von Cusparin in Essigsäure mit Natriumhypochlorit (BECKURTS, FRERICHS, Ar. 243, 480; vgl. TROEGER, P. C. H. 70 [1929], 229). — Amorphes, schmutziggelbes Pulver mit  $2H_2O$ .

Bromcusparin  $C_{19}H_{15}O_3NBr$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TROEGER, P. C. H. 70 [1929], 229. — B. Beim Behandeln von salzsaurem Cusparin mit 1 Mol Brom in wäßr. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, Ar. 243, 476). Bei Einw. von 1 bzw. 2 Mol Brom auf Cusparin in Chloroform- bzw. Eisessig-Lösung oder von überschüssigem Brom auf bromwasserstoffsäures Cusparin in wäßr. Lösung entstehen gelbe, amorphe Perbromide von der ungefähren Zusammensetzung des Di-, Tri- und Tetrabromids, die bei 163–166°

<sup>1)</sup> Aus dem Original ist nicht ersichtlich, ob Pyridin tatsächlich als solches charakterisiert wurde.



(Zers.) schmelzen und beim Behandeln mit heißem Alkohol in das Hydrobromid übergehen (B., F.). — Säulen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 91° (B., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Petroläther (B., F.). — Salze: B., F. —  $C_{19}H_{16}O_3NBr + HCl$ . Mikroskopische Nadeln. —  $C_{19}H_{16}O_3NBr + HBr$ . Gelbliche Nadeln. F: 239—241°. —  $C_{19}H_{16}O_3NBr + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 188—190°. —  $2C_{19}H_{16}O_3NBr + 2HCl + PtCl_4$ . Mattgelbe Krystalle. F: 210—212°.

**Hydroxymethylat**  $C_{30}H_{21}O_4N = (HO)(CH_3)NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 < \underset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > CH_3$ .

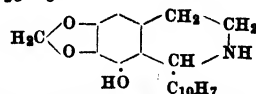
Zur Zusammensetzung vgl. TROEGER, BECK, *Ar.* 251 [1913], 267. — B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cusparin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (BECKURTS, NEHRING, *Ar.* 229, 608; BECKURTS, *Ar.* 233, 415). — Chlorid und Jodid schmelzen unscharf gegen 190° (BECKURTS, N.; BECKURTS, Tr., MÜLLER, *Ar.* 252 [1914], 466) unter Umwandlung in Isocusparin (1-Methyl-2-homopiperonyl-chinolon-(4), S. 507) (Tr., BECK, *Ar.* 251, 281; Tr., M., *Ar.* 252, 460, 466; SPÄTH, BRUNNER, *B.* 57 [1924], 1245). Der Übergang in Isocusparin erfolgt auch beim Behandeln des Jodids mit Kalilauge (BECKURTS, *Ar.* 233, 418; vgl. Tr., BECK, Tr., M.). — Chlorid  $C_{30}H_{20}O_3N \cdot Cl$ . Citronengelbe Nadeln. F: 190° (BECKURTS, *Ar.* 233, 416). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid  $C_{30}H_{20}O_3N \cdot I$ . Bitter schmeckende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird am Licht und an der Luft dunkler (BECKURTS, N.; BECKURTS). —  $C_{30}H_{20}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Rotbraune Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 152—153° (BECKURTS). —  $2C_{30}H_{20}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 210° (BECKURTS).

**Hydroxyäthylat**  $C_{31}H_{23}O_4N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 < \underset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > CH_3$ .

Zur Zusammensetzung vgl. TROEGER, BECK, *Ar.* 251 [1913], 269. — B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cusparin mit Äthyljodid unter Druck auf dem Wasserbad; man zerlegt es in wäsr. Lösung mit Silberoxyd (BECKURTS, *Ar.* 233, 421; BECKURTS, FRERICHs, *Ar.* 243, 481). — Blättchen. F: 114—115° (BECKURTS). — Das Jodid liefert beim Behandeln mit Natronlauge Isocusparin (S. 507) (BECKURTS, *Ar.* 233, 422; vgl. Tr., BECK, *Ar.* 251, 281; Tr., MÜLLER, *Ar.* 252 [1914], 460; SPÄTH, BRUNNER, *B.* 57 [1924], 1245). — Chlorid  $C_{31}H_{23}O_3N \cdot Cl$ . Citronengelbe Nadeln. F: 156° (BECKURTS). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid  $C_{31}H_{23}O_3N \cdot I$ . Gelbe Nadeln, die an der Luft dunkler werden (BECKURTS). F: 201° (BECKURTS; BECKURTS, Fr.), 206—212° (Tr., BECK, *Ar.* 251, 269). Sehr schwer löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, leicht in Alkohol (BECKURTS; BECKURTS, Fr.). —  $2C_{31}H_{23}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 178° (BECKURTS).

## 7. Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_3 N$ .

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1- $\alpha$ -naphthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{20}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



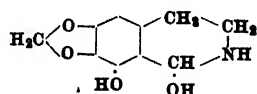
**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1- $\alpha$ -naphthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1- $\alpha$ -Naphthyl-hydrokotarnin**  $C_{21}H_{21}O_3N =$

$H_2C < \underset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5(O \cdot CH_3) < \underset{CH(C_{10}H_7)}{CH_2} - \underset{N \cdot CH_3}{CH_2} >$ . B. Beim Behandeln von Kotarnin-pseudocyanid (S. 529) mit  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, REITZ, *B.* 39, 2230). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—122°. —  $C_{21}H_{21}O_3N + HBr$ . Würfel (aus verd. Alkohol). F: 253°. — Hydrojodid. Würfel (aus verd. Alkohol).

## B. Dioxy-Verbindungen.

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-9} O_4 N$ .

**1.8-Dioxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{10}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.



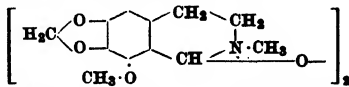
**2-Methyl-1-oxy-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Kotarnin**  $C_{11}H_{15}O_4N =$

$H_2C < \underset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5(O \cdot CH_3) < \underset{CH(OH) \cdot N \cdot CH_3}{CH_2} - \underset{CH_2}{CH_2} >$ . Vgl. 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, S. 475.

**2-Methyl-8-methoxy-1-äthoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Kotarninäthyläther, 1-Äthoxy-hydrokotarnin**  $C_{14}H_{19}O_4N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(O \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$  . B. Beim Behandeln von Kotarnin (S. 475) mit absol. Alkohol (FREUND, BAMBERG, B. 35, 1753). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $84^\circ$ . Zersetzt sich bei ca.  $125^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Methanol, schwer in Äther. — Zersetzt sich leicht in Kotarnin und Alkohol. Beim Erwärmen mit Methyljodid erhält man Kotarnin-äthyläther-jodmethylat (s. u.).

**Bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-dioxyd, „Kotarninperoxyd“**  $C_{28}H_{38}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer gesättigten methylalkoholischen Lösung von Kotarnin mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (FREUND, B. 33, 388)<sup>1)</sup>. — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt gegen  $140^\circ$  unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, schwer in Methanol, leicht in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Bei längerem Kochen zersetzen sich die Lösungen. — Wird durch Säuren in Kotarninsalze und Wasserstoffperoxyd gespalten. Beim Behandeln mit gesättigtem Chlorwasserstoff-Benzol entsteht ein in Wasser lösliches Hydrochlorid. Scheidet aus angesäuertem Kaliumjodid-Lösung sofort Jod ab. Gibt beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid Methylkotarnin-jodmethylat (Bd. XIX, S. 353). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man „Acetylhydrokotarninessigsäure“ (Bd. XIX, S. 364).



**2.2-Dimethyl-1.8-dimethoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Kotarnin-methyläther-hydroxymethylat**  $C_{14}H_{21}O_5N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$  . — Jodid  $C_{14}H_{20}O_4N \cdot I$ . B. Bei längerem Behandeln von Kotarnin mit Methyljodid und Methanol (ROSER, A. 254, 360). Gelbe Nadeln mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser). Verliert bei  $120-130^\circ$  das Krystallwasser. F:  $173^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Gibt bei der Einw. von Silberoxyd die freie Base, deren Lösung beim Kochen Dimethylamin abspaltet. —  $2C_{14}H_{20}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle.

**2.2-Dimethyl-8-methoxy-1-äthoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Kotarnin-äthyläther-hydroxymethylat**  $C_{15}H_{23}O_5N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(O \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$  . — Jodid  $C_{15}H_{22}O_4N \cdot I$ . B. Beim Behandeln von Kotarnin mit Methyljodid und Alkohol (ROSER, A. 254, 364). Beim Erwärmen von Kotarninäthyläther mit Methyljodid (FREUND, BAMBERG, B. 35, 1754). Blättchen mit  $\frac{1}{2} H_2O$ . Wird bei  $120^\circ$  wasserfrei. F:  $168^\circ$  (Zers.) (R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).

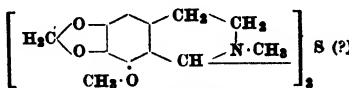
**2.2-Dimethyl-8-methoxy-1-isobutyloxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Kotarnin-isobutyläther-hydroxymethylat**  $C_{17}H_{27}O_5N =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$  . — Jodid  $C_{17}H_{26}O_4N \cdot I$ . B. Beim Behandeln von Kotarnin mit Methyljodid und Isobutylalkohol (ROSER, A. 254, 365). Nadeln oder Blättchen mit  $1 H_2O$  (aus Wasser). Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. F: ca.  $120^\circ$ .

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-äthylmercapto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Äthylmercapto-hydrokotarnin**  $C_{14}H_{19}O_3NS =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$  . B. Aus Kotarnin und Äthylmercaptan in absol. Äther (FREUND, BAMBERG, B. 35, 1752). — Gelbliche Krystalle. F:  $55^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser. — Wird durch Säuren leicht gespalten.

**Bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-sulfid (P), Kotarninsulfid**  $C_{28}H_{38}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte alkoholische Lösung von Kotarnin (FREUND, B. 33, 387). — F:  $146-148^\circ$  (Zers.). Schwer



<sup>1)</sup> Vgl. hierzu jedoch das abweichende Verhalten des Hydrastinins (MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, Bl. [5] 3, 885).

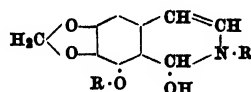
löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Geht beim Versetzen mit verd. Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Salze des Kotarnins über. Beständig gegen kalte wäßrige Kalilauge und gegen Erwärmen mit alkoh. Kalilauge. Beim Erwärmen mit Methyljodid in Chloroform entsteht Kotarninjodid.

**2.2-Dimethyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-äthylmercapto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, 1-Äthylmercapto-hydrokotarnin-hydroxymethylat**  
 $C_{15}H_{23}O_4NS = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH(S \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \end{array} - Jodid C_{15}H_{23}O_4SN \cdot I.$

B. Beim Behandeln von 1-Äthylmercapto-hydrokotarnin mit Methyljodid (FREUND, BAMBERG, B. 35, 1752). Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 75–80°, wasserfrei bei 95–100°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

## 2. Dioxy-Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n-11</sub>O<sub>4</sub>N.

**1.8-Dioxy-6.7-methylenedioxy-1.2-dihydro-iso-chinolin** C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, s. nebenstehende Formel (R = H).

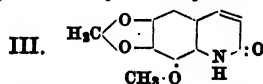
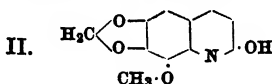
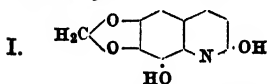


**2-Methyl-1-oxy-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2-dihydro-isochinolin** C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, s. nebenstehende Formel (R=CH<sub>3</sub>).  
 Vgl. Tarkoninmethylläther, S. 477.

## 3. Dioxy-Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n-13</sub>O<sub>4</sub>N.

**2.8-Dioxy-6.7-methylenedioxy-chinolin, 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl** C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, Formel I.

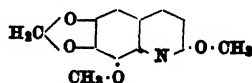
**2-Oxy-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolin** bzw. **8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolon-(2)** C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, Formel II bzw. III, **8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl**. B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-3-methoxy-4.5-methylenedioxy-zimtsäure-methylester mit Zinnchlorür in Alkohol und konz. Salzsäure (SALWAY, Soc. 95, 1216).



säure-methylester mit Zinnchlorür in Alkohol und konz. Salzsäure (SALWAY, Soc. 95, 1216). Beim Erwärmen von 2-Amino-3-methoxy-4.5-methylenedioxy-zimtsäure-methylester mit verd. Salzsäure (S.). — Nadeln mit 1/2 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F: 181–182°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform. Wird aus der Lösung in konz. Natronlauge beim Verdünnen mit Wasser gefällt. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol oder verd. Essigsäure 2 polymere Verbindungen (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>x</sub> (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Silberoxyd in Chloroform auf dem Wasserbad 2.8-Dimethoxy-6.7-methylenedioxy-chinolin (s. u.), beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Natriummethylatlösung 1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolon-(2) (S. 519). — Hydrochlorid. Blättchen (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 225°. Wird durch Wasser hydrolysiert. Verbindung (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>x</sub>. B. Neben der Verbindung (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>x</sub> vom Schmelzpunkt 290° (s. u.) bei der Reduktion von 8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl mit Natriumamalgam in verd. Alkohol oder verd. Essigsäure (SALWAY, Soc. 95, 1217). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 310°. Unlöslich in Essigester, Chloroform, Alkohol und Äther. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

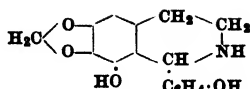
Isomere Verbindung (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>x</sub> vom Schmelzpunkt 290°. B. s. bei der vorangehenden Verbindung (SALWAY, Soc. 95, 1217). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 290°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Chloroform.

**2.8-Dimethoxy-6.7-methylenedioxy-chinolin** C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl, Methyljodid und Silberoxyd in Chloroform auf dem Wasserbad (SALWAY, Soc. 95, 1218). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 113°. Schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. — Verharzt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr. Geht beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° in 1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolon-(2) (S. 519) über.



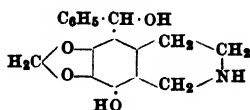
#### 4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ .

1. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-[4-oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin  $C_{18}H_{15}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[4-Methoxy-phenyl]-hydrokotarnin  $C_{19}H_{21}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus Kotarninchlorid und 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, REITZ, B. 39, 2230). — Dickes Öl.

2. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-5-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin  $C_{17}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-5-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 5-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-hydrokotarnin  $C_{18}H_{21}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6(O \cdot CH_3) [CH(OH) \cdot C_6H_5] \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. FREUND, Z. ang. Ch. 22, 2470; FR., FLEISCHER, B. 45 [1912], 1175. — B. Beim Eintragen einer Mischung von 1 Mol Hydrokotarnin und 1 Mol Benzaldehyd in 73%ige Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältegemisch (LIEBERMANN, B. 29, 2045; vgl. L., B. 29, 184). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.) (L., B. 29, 2045). Leicht löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe (L., B. 29, 2045). — Beständig gegen Phosphoroxchlorid (L., B. 29, 2045).

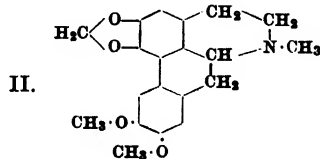
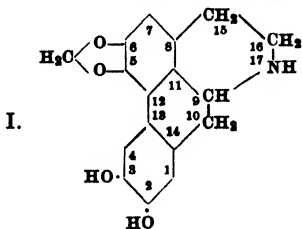
2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-5-[3-nitro- $\alpha$ -oxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (?), 5-[3-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzyl]-hydrokotarnin (?)  $C_{19}H_{19}O_6N_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6(O \cdot CH_3) [CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2] \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$  (?). B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Hydrokotarnin und m-Nitro-benzaldehyd mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 60–70° (KERSTEN, B. 31, 2100). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170° bis 171°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Unlöslich in Alkalilösungen und Alkalicarbonaten. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. —  $2C_{19}H_{19}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelber Niederschlag.

#### 5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$ .

1. Dioxy-Verbindungen  $C_{17}H_{15}O_4N$ .

1. 2.3-Dioxy-5.6-methylenedioxy-noraporphin  $C_{17}H_{15}O_4N$ , Formel I.

2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-aporphin, Dicentrin  $C_{20}H_{21}O_4N$ , Formel II.



Rechtsdrehende Form, d-Dicentrin. Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 249 [1911], 698, 701; R. D. HAWORTH, PERKIN, RANKIN, Soc. 127 [1925], 2019; Soc. 1926, 29, 30. — V. In den Rhizomen von Dicentra formosa (HEYL, Ar. 241, 314). Im Kraut von Dicentra pusilla Sieb. et Zucc. (ASAHINA, Ar. 247, 203). — Darst. Man extrahiert das getrocknete Kraut von Dicentra pusilla mit essigsäurehaltigem 95%igem Alkohol und dampft die alkoh. Lösung ein; den Rückstand rührt man mit essigsäurehaltigem Wasser an und behandelt

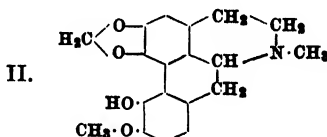
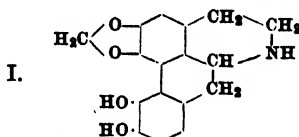
die Lösung nach dem Filtrieren mit Äther; dann versetzt man die wäßr. Lösung mit überschüssigem Ammoniak und reinigt das erhaltene Alkaloidgemisch durch wiederholtes Lösen in verd. Essigsäure und Fällen mit Ammoniak; aus dem Gemisch erhält man d-Dicentrin über das Hydrobromid (A.). — Rhombisch bisphenoidische (ZIMMO, *Ar.* 247, 207) Prismen (aus Essigester). F: 168—169° (A.), 168,5—169° (H.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther (A.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +62,7° (Chloroform; c = 2) (A.). — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat eine Verbindung  $C_{21}H_{23}O_5N$  (s. u.) (A.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure zuerst farblos, dann violettrot; die Lösung in 50%iger Salpetersäure ist anfangs farblos, dann blaugrün und zuletzt braun (H.; A.). Weitere Farbreaktionen: H.; A. —  $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (A.). — Hydrobromid. Schwach rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol) (A.). —  $C_{20}H_{21}O_4N + HNO_3$ . Rötliche Nadeln (aus Wasser) (A.). —  $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbliche Krystalle (A.).

Verbindung  $C_{23}H_{25}O_5N$ . B. Beim Erhitzen von d-Dicentrin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat im Paraffinbad (ASAHINA, *Ar.* 247, 210). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 202°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, Alkohol und Essigester, sehr leicht in Chloroform. Sehr schwer löslich in verd. Säuren. — Beständig beim Kochen mit alkoh. Kalilauge.

d-Dicentrin-hydroxymethylat  $C_{21}H_{23}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_{17}H_{19}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . — Jodid  $C_{21}H_{24}O_4N \cdot I$ . B. Beim Erhitzen von d-Dicentrin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (ASAHINA, *Ar.* 247, 209). Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen über 100° und schmilzt bei 217°. Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 224°. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

## 2. 3,4-Dioxy-5,6-methyldioxy-noraporphin $C_{17}H_{15}O_4N$ , Formel I.

4-Oxy-3-methoxy-5,6-methyldioxy-aporphin, Bulbocapnin  $C_{19}H_{19}O_4N$ , Formel II.



Rechtsdrehende Form, d-Bulbocapnin. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 249 [1911], 504, 510; GA., KUNTZE, *Ar.* 249, 598, 608; SPÄTH, HOLTER, POSEGA, *B.* 61 [1928], 322; SP., HROMATKA, *B.* 61, 1334; GULLAND, R. D. HAWORTH, *Soc.* 1928, 1132. — V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* D C. (*Corydalis cava*) (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 10; MERCK, *Ar.* 231, 131; E. SCHMIDT, *Ar.* 246, 577). Im Kraut von *Corydalis tuberosa* D C. und *Corydalis solida* Sm. (HAARS, *Ar.* 243, 155). — *Darst.* Man extrahiert die zerkleinerten *Corydalis*-Knollen mit Alkohol, versetzt die filtrierte wäßrige Lösung des Alkoholextrakts mit Ammoniak und schüttelt mit Äther aus; nach teilweise Verdampfen des Äthers kristallisiert ein Gemisch von d-Bulbocapnin und d-Corydalin; hieraus erhält man d-Bulbocapnin durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol oder besser durch Lösen in Salzsäure, Eintragen in überschüssige verdünnte Natronlauge und Fällen der vom ausgeschiedenen d-Corydalin filtrierten alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd oder Ammoniumchlorid (F., J.). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (TRAUBE, *A.* 277, 11; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 960). F: 199° (F., J.), 199—200° (SCHM.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in den übrigen Lösungsmitteln außer in Wasser (F., J.). Löslich in Alkalilauge mit grünlicher Farbe (F., J.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +237,1° (Chloroform; c = 4) (F., J.). Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 625. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat „Diacetylbulbocapnin“ (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779) (GA., KU., *Ar.* 249, 600, 621; vgl. ZIEGENBEIN, *Ar.* 234, 526). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Ph.* 51, 157; vgl. GA., *Ar.* 243, 150; vgl. ferner WINTERSTEIN-TRIER, *Die Alkaloide*, 2. Aufl. (Berlin 1931), S. 604. — Löst sich in konz. Schwefelsäure erst farblos, dann schwach orange, beim Erwärmen violett; die Lösung in konz. Salpetersäure ist rotbraun (HAARS). Farbreaktionen mit Alkaloid-Reagenzien: HAARS. — Salze: F., J. —  $C_{19}H_{19}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 230° dunkel und ist bei ca. 270° vollständig zersetzt. —  $C_{19}H_{19}O_4N + HBr$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 250—270°. —  $C_{19}H_{19}O_4N + HI$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 230—270°. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $C_{19}H_{19}O_4N + HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 230—250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_{19}H_{19}O_4N + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Krystalle. —  $2C_{19}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Zersetzt sich bei 200—230°.

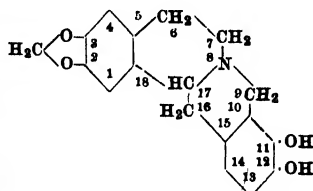
**d-Bulbocapnin-hydroxymethylat**  $C_{30}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{17}H_{15}O_4(OH)(O \cdot CH_3)$ . — Jodid  $C_{30}H_{23}O_4N \cdot I$ . B. Beim Erwärmen von d-Bulbocapnin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (FREUND, JOSEPH, *Ar.* 277, 14; GADAMER, KUNTZE, *Ar.* 249 [1911], 629; vgl. ZIEGENBEIN, *Ar.* 234, 524). Nadeln (aus Wasser). F: 257° (F., J.). Schwer löslich in heißem Wasser (F., J.).  $[\alpha]_D^{25} = +173,8^\circ$  (Alkohol; c = 1,5) (G., K.).

## 2. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbin

$C_{18}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

a) *Derivate des opt. akt. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbins, das sterisch dem d-Canadin entspricht.*

**Rechtsdrehendes 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbin, d-Canadin**  $C_{20}H_{21}O_4N = NC_{18}H_{15}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . Zur Konfiguration vgl. LEITHE, *B.* 64 [1931], 2829. — Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 239, 648; VOSS, G., *Ar.* 248 [1910], 44; FALTIS, *M.* 31 [1910], 557; PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97 [1910], 321. — B. Durch Spaltung von rac.-Canadinhydrochlorid mit  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonsäure (G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139–140° (G.).  $[\alpha]_D^{25} = +297,4^\circ$  (Chloroform; c = 1) (G.).



b) *Derivate des opt. akt. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbins, das sterisch dem l-Canadin entspricht.*

**Links-drehendes 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbin, l-Canadin**  $C_{20}H_{21}O_4N = NC_{18}H_{15}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . Zur Konfiguration vgl. LEITHE, *B.* 63 [1930], 2344; 64 [1931], 2829. — V. In geringer Menge im Rhizom von Hydrastis canadensis L. (SCHMIDT, *Ar.* 232, 136; vgl. HALE, *J.* 1873, 819; BURT, *J.* 1875, 784). — B. Man extrahiert die Wurzel von Hydrastis canadensis mit essigsäurehaltigem Wasser und fällt die Lösung mit Ammoniak; den Niederschlag behandelt man wiederholt mit verd. Schwefelsäure und Salpetersäure und zerlegt das erhaltene Nitrat mit Ammoniak; dann reinigt man l-Canadin durch Umkrystallisieren des Sulfats aus Wasser (SCHM.). Durch Spaltung von dl-Canadinhydrochlorid mit  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonsäure (GADAMER, *Ar.* 239, 658). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132,5° (SCHM.), 132–133° (G.). Wird am Licht allmählich gelb (SCHM.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (SCHM.).  $[\alpha]_D^{25} = -298,2^\circ$  (Chloroform; c = 1) (G.). — Gibt beim Erhitzen mit Jod und Alkohol unter Druck im Dampfbad Berberiniumjodid (SCHM.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die allmählich rotstichig wird; die Lösung in Salpetersäure (D: 1,4) ist gelb (SCHM.). Farbreaktionen mit Alkaloid-Reagenzien: SCHM. Mikrochemischer Nachweis in dem Rhizom und den Wurzeln von Hydrastis canadensis: HERDER, *Ar.* 244, 128. — Salze: SCHM. —  $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$ . Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_{20}H_{21}O_4N + HNO_3$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_{20}H_{21}O_4N + H_2SO_4$ . Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Krystallisiert auch aus Wasser in Nadeln mit 1  $H_2O$ . —  $C_{20}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$  (bei 100°). Rotbrauner Niederschlag. —  $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Gelber, amorpher Niederschlag.

**Akt. 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, l-Canadin-hydroxymethylat**  $C_{21}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{18}H_{15}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von l-Canadin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (SCHMIDT, *Ar.* 232, 147). —  $C_{21}H_{23}O_5N \cdot I$ . Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 228–232°. —  $2C_{21}H_{23}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle.

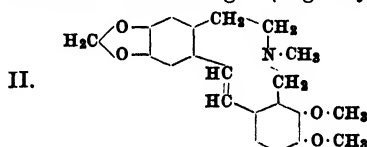
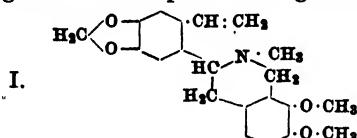
c) *Derivate des opt. inakt. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbins.*

**Inakt. 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbin, dl-Canadin**, „Tetrahydroberberin“, „Hydroberberin“, Tetrahydroanhydroberberin  $C_{20}H_{21}O_4N = NC_{18}H_{15}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Berberin (S. 496) mit Zink, verd. Schwefelsäure und Essigsäure (HLASIWETZ, v. GILM, *A. Spl.* 2, 191; LINK, *Ar.* 230, 292). Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzol: L. — Körnige Krystalle oder Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HÖFINGHOFF, *C.* 1889 II, 249; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 957). F: 167° (L.), 166,5° (GAZE, *Ar.* 226, 638). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform (HL., v. Gr.; SCHMIDT, *Ar.* 225, 152). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 618. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure in alkoh. Salzsäure (HL., v. Gr.), mit Brom in Schwefelkohlenstoff (HL., v. Gr.) oder mit Jod in Chloroform (BERNHEIMER, *G.* 13, 346; SCHM., *Ar.* 225, 154) Berberin. Läßt sich über die  $\alpha$ -brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonsäuren Salze in d-Canadin und l-Canadin spalten (GADAMER, *Ar.* 239, 657). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die

allmählich dunkler wird (HL., v. Gl.). —  $C_{30}H_{31}O_4N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser), Tafeln (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (HL., v. Gl.). —  $C_{30}H_{31}O_4N + HI$ . Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HL., v. Gl.). —  $C_{30}H_{31}O_4N + HNO_3$ . Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (HL., v. Gl.). —  $2C_{30}H_{31}O_4N + H_2SO_4 + xH_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser (HL., v. Gl.). —  $C_{30}H_{31}O_4N + H_2SO_4$ . Krystalle (aus Alkohol) (HL., v. Gl.). —  $4C_{30}H_{31}O_4N + 3H_2SO_4 + 4H_2O$ . Rhomboeder (HL., v. Gl.). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in das Salz  $2C_{30}H_{31}O_4N + H_2SO_4 + xH_2O$  über. —  $2C_{30}H_{31}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (HL., v. Gl.).

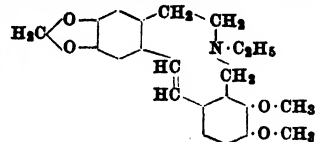
Verbindung  $C_{30}H_{31}O_4N + 2Br$ . B. Beim Kochen der Verbindung  $C_{30}H_{31}O_4N + 4Br + HBr$  mit Alkohol (LINK, Ar. 230, 298). Gelbbraune Nadeln mit  $3H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei  $175-178^\circ$  (Zers.). Geht bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad in Tetrahydroberberin über. Einw. von Salpetersäure: L. Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung  $C_{30}H_{31}O_4NBr$  [gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F:  $153-155^\circ$ ; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol]. —  $2[C_{30}H_{31}O_4N + 2Br] + 2HCl + PtCl_4$ . Amorpher, gelber Niederschlag. — Verbindung  $C_{30}H_{31}O_4N + 4Br + HBr$ . B. Bei längerer Einw. von Brom auf eine schwefelsaure Lösung von Tetrahydroberberin (LINK, Ar. 230, 297). Aus Tetrahydroberberin und Brom in Chloroform im Kältegemisch (L.). Dunkelbraunes Pulver. Verliert beim Erhitzen auf  $100^\circ$  2 Atome Brom. Gibt beim Kochen mit Alkohol die Verbindung  $C_{30}H_{31}O_4N + 2Br$ .

**Inakt. 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, inakt. 8-Methyl-tetrahydroberberiniumhydroxyd**  $C_{31}H_{35}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{15}H_{15}O_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Ein Gemisch der Jodide von zwei N-diastereoisomeren dl-Formen entsteht beim Erhitzen von Tetrahydroberberin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (PYMAN, Soc. 103 [1913], 825; vgl. BERNHEIMER, G. 13, 343; GAZE, Ar. 228, 639). Die aus den Jodiden bei Umsetzung mit Silberchlorid entstehenden Chloride lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (Py.). — Das Gemisch der Jodide liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser ein Reaktionsprodukt, dessen wäßrige Lösung beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck die Verbindung I (Ergw. Syst. No.



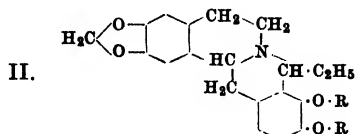
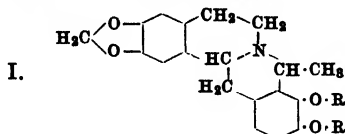
4441), beim Eindampfen im Vakuum die Verbindungen I und II (Ergw. Syst. No. 4441) gibt (Py.; FREUND, FLEISCHER, A. 409 [1915], 245; vgl. GAZE; VOSS, GADAMER, Ar. 248 [1910], 80). — Gemische von N-diastereoisomeren Salzen: GAZE. — Niedrigersmelzendes Chlorid,  $\alpha$ -Chlorid  $C_{31}H_{35}O_4N \cdot Cl$ . Nadeln mit  $2H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei  $144^\circ$  (korr.; Zers.) und wasserfrei bei  $150^\circ$  (korr., Zers.) (Py.; vgl. GAZE). Löslich in ca. 30 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (Py.). — Höhererschmelzendes Chlorid,  $\beta$ -Chlorid  $C_{31}H_{35}O_4N \cdot Cl$ . Prismen mit  $3H_2O$  (aus Wasser). Gibt 2 Mol Wasser bei  $100^\circ$  und das dritte bei  $110-120^\circ$  ab (Py.). Schmilzt nicht bis  $288^\circ$  (Py.; vgl. GAZE). Löslich in ca. 80 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (Py.). —  $\alpha$ -Jodid  $C_{31}H_{35}O_4N \cdot I$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Chlorid durch Umsetzung mit Kaliumjodid (Py.). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $251^\circ$  (korr.) (Py.; vgl. GAZE; BE.). Schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (Py.). —  $\beta$ -Jodid  $C_{31}H_{35}O_4N \cdot I$ . B. Aus dem  $\beta$ -Chlorid durch Umsetzung mit Kaliumjodid (Py.). Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $248^\circ$  (korr.) (Py.; vgl. GAZE; BE.). Schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (Py.).

**Inakt. 8-Äthyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, inakt. 8-Äthyl-tetrahydroberberiniumhydroxyd**  $C_{33}H_{37}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_{15}H_{15}O_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Ein Gemisch der Jodide von zwei N-diastereoisomeren dl-Formen entsteht beim Erhitzen von Tetrahydroberberin mit überschüssigem Äthyljodid unter Druck auf dem Wasserbad (VOSS, GADAMER, Ar. 248 [1910], 49, 62, 68; vgl. GLASIWETZ, v. GILM, A. Spl. 2, 207; GAZE, Ar. 228, 648; LINK, Ar. 230, 308). — Das Gemisch der Jodide gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol ein Reaktionsprodukt, das beim Trocknen im Vakuum bei  $50-55^\circ$  oder im Wasserstoffstrom bei  $100^\circ$  in die Verbindung  $C_{33}H_{37}O_4N$  der nebenstehenden Formel (Ergw. Syst. No. 4441) übergeht (V., GAD.; vgl. GAZE; L.). — Gemische von N-diastereoisomeren Salzen: GAZE; LINK.



### 3. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-methyl-berbin $C_{19}H_{19}O_4N$ , Formel I ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-methyl-berbin**, „9-Methyl-tetrahydroberberin“  $C_{21}H_{23}O_4N$ , Formel I ( $R = CH_3$ ). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Methyl-desoxyberberin (S. 492) in 50%iger Schwefelsäure + Alkohol (FREUND, MAYER, *B.* 38, 2653). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 166—167° (*F.*, *M.*, *B.* 38, 2653). —  $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 264° (*F.*, *M.*, *B.* 40, 2608). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

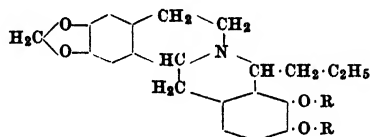


### 4. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-berbin $C_{20}H_{21}O_4N$ , Formel II ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-berbin**, „9-Äthyl-tetrahydroberberin“  $C_{22}H_{25}O_4N$ , Formel II ( $R = CH_3$ ). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Äthyl-desoxyberberin (S. 492) in 30%iger Schwefelsäure und Alkohol (FREUND, MAYER, *B.* 40, 2610). — Blättchen oder Säulen (aus Alkohol). *F*: 151—152°. —  $C_{22}H_{25}O_4N + HCl$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 245° (Zers.).

### 5. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-propyl-berbin $C_{21}H_{23}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-propyl-berbin**  $C_{23}H_{27}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ).



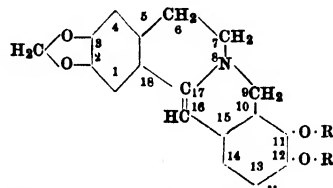
a) Niedrigerschmelzende Form, „9-Propyl-tetrahydroberberin“. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Propyl-desoxyberberin (S. 492) in Schwefelsäure und Alkohol, neben der höherschmelzenden Form (FREUND, MAYER, *B.* 40, 2612). Trennung der beiden Formen über die Nitrate: *F.*, *M.* — Säulen von schwach grügelber Fluoreszenz (aus Alkohol). *F*: 111—114°. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 230—240°. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol. — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 203° bis 212°. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol.

b) Höherschmelzende Form, „Pseudo-9-propyl-tetrahydroberberin“. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form (FREUND, MAYER, *B.* 40, 2612). — Tafeln (aus Alkohol + Benzol). *F*: 177—179°. — Hydrochlorid. Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 245°. Ziemlich schwer löslich in heißem verdünntem Alkohol. — Nitrat. Warzen. Zersetzt sich bei 200°. Schwer löslich in heißem verdünntem Alkohol.

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$ .

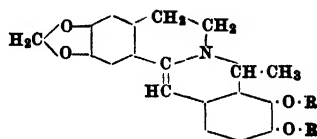
### 1. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin $C_{18}H_{15}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin**, Desoxyberberin, „Dihydroberberin“, Dihydroanhydroberberin  $C_{30}H_{19}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, BECK, *B.* 37, 4674; GADAMER, *Ar.* 248 [1910], 670; FEIST, AWE, *Ar.* 1933, 36. — *B.* Neben „Oxyberberin“ (S. 525) beim Erwärmen von Berberin (S. 496) mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge auf dem Wasserbad (*G.*, *Ch. Z.* 26, 292; *Ar.* 243, 34, 36). — Gelbe bis gelbbraune Krystalle (aus Äther). *F*: 162—164° (*G.*). Oxydiert sich an der Luft leicht zu Berberin (*G.*). Löslich in verd. Säuren (*G.*). —  $C_{30}H_{19}O_4N + HCl + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln (*G.*). Verliert beim Trocknen Wasser und etwas Chlorwasserstoff. Leicht löslich in warmem Wasser.



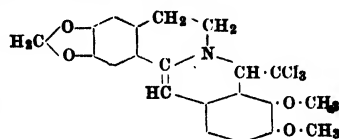


**2. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-methyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{21}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

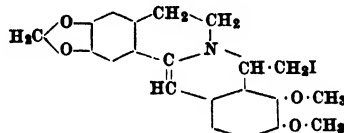


**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-methyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Methyl-desoxyberberin, „9-Methyl-dihydroberberin“**  $C_{21}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, BECK, *B.* **37**, 4674; GADAMER, *Ar.* **248** [1910], 670; FEIST, AWE, *Ar.* **1933**, 36, 39. — *B.* Bei gelindem Kochen von Berberiniumchlorid mit Methylmagnesiumjodid in Äther (FR., B.; MERCK, D. R. P. 179212; *C.* 1907 I, 435; *Frdd.* **8**, 1172). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 134–135° (FR., B.; ME.). — Das Hydrojodid gibt beim Kochen mit Brom in Eisessig oder mit Jod in Alkohol 9-Methyl-berberiniumjodid (FR., MAYER, *B.* **40**, 2608). Bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure und Alkohol entsteht 9-Methyl-tetrahydroberberin (*S.* 491) (FR., MAY., *B.* **38**, 2653). —  $C_{21}H_{21}O_4N + HI$ . Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 249° (FR., B.; ME.). Schwer löslich in verd. Alkohol.

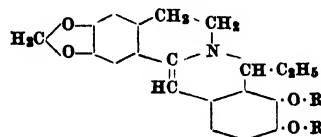
**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-trichloromethyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Trichlormethyl-desoxyberberin, Berberinchloroform, Chloroformberberin**  $C_{21}H_{18}O_4NCl_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **243**, 42; FEIST, AWE, *Ar.* **1933**, 45. — *B.* Beim Schütteln einer alkal. Berberin-Lösung mit Chloroform (SCHMIDT, *Ar.* **225**, 145). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Triklin pinakoidal (HOEFINGHOFF, *Ar.* **228**, 624; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 957). *F.*: 179° (Zers.) (SCHM.). Wird bei längerem Aufbewahren, besonders am Licht, gelb (SCHM.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, sehr leicht in Chloroform (SCHM.). Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure unter Bildung von Berberin und teilweiser Zersetzung (SCHM.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, in konz. Salpetersäure mit blutroter Farbe (SCHM.). —  $C_{21}H_{18}O_4NCl_3 + CHCl_3$ . Prismen (aus Chloroform + Alkohol) (GAZE, *Ar.* **228**, 625). Färbt sich am Licht bald dunkler. Verliert beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen Chloroform.



**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-jodmethyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Jodmethyl-desoxyberberin**  $C_{21}H_{20}O_4NI$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Berberin *S.* 501.

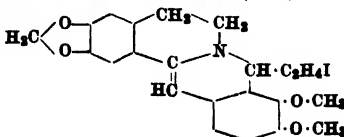


**3. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{23}H_{23}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

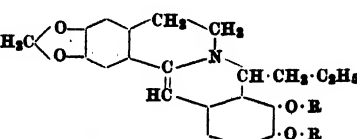


**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Äthyl-desoxyberberin, „9-Äthyl-dihydroberberin“**  $C_{23}H_{23}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FEIST, AWE, *Ar.* **1933**, 36. — *B.* Beim Erwärmen von Berberiniumchlorid mit Äthylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad (FREUND, MAYER, *B.* **40**, 2609; MERCK, D. R. P. 179212; *C.* 1907 I, 435; *Frdd.* **8**, 1172). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). *F.*: 164–165° (FR., MAY.; ME.). —  $C_{23}H_{23}O_4N + HI$ . Braungelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 223° (Zers.) (FR., MAY.; ME.). Schwer löslich in Wasser (ME.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-[x-jod-äthyl]-16.17-didehydro-berbin, 9-[x-Jod-äthyl]-desoxyberberin**  $C_{23}H_{22}O_4NI$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Berberin, *S.* 501.



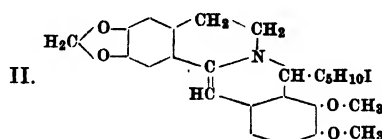
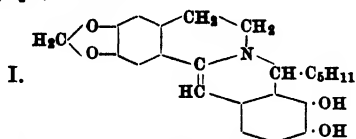
**4. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-propyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{25}H_{25}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).



**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-propyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Propyl-desoxyberberin, „9-Propyl-dihydroberberin“**  $C_{25}H_{25}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FEIST, AWE, *Ar.* **1933**, 36. — *B.* Beim Kochen von Berberiniumchlorid mit Propylmagnesiumjodid in Äther (FREUND,

MAYER, B. 40, 2611; MERCK, D. R. P. 179212; C. 1907 I, 435; *Frdl.* 8, 1172). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 132° (FR., MAY.; ME.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure und Alkohol 9-Propyl-tetrahydroberberin und Pseudo-9-propyl-tetrahydroberberin (S. 491) (FR., MAY.). —  $C_{23}H_{25}O_4N + HI$ . Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 207° (FR., MAY.).

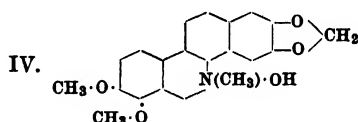
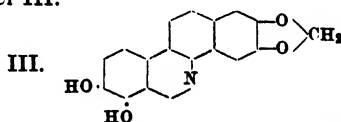
**5. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isoamyl-16.17-didehydro-berbin**  
 $C_{23}H_{25}O_4N$ , Formel I.



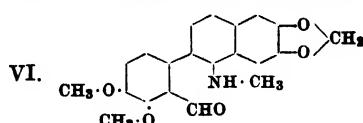
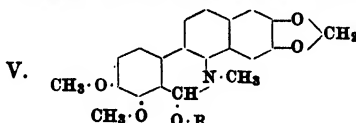
**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-[x-jod-isoamyl]-16.17-didehydro-berbin, 9-[x-Jod-isoamyl]-desoxyberberin**  $C_{23}H_{25}O_4NI$ , Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Berberin, S. 502.

**7. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-25}O_4N$ .**

**1. 7.8-Dioxy-6'7'-methylendioxy-[naphtho-1'2':3.4-isochinolin]<sup>1)</sup>, 7.8-Dioxy-4'5'-methylendioxy-[benzo-1'2':1.2-phenanthridin]<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{11}O_4N$ , Formel III.



**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6'7'-methylendioxy-[naphtho-1'2':3.4-isochinolinium-hydroxyd]** bzw. **2-Methyl-1-oxy-7.8-dimethoxy-6'7'-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1'2':3.4-isochinolin]** bzw. **5.6-Dimethoxy-2-[6.7-methylendioxy-1-methyl-amino-naphthyl-(3)]-benzaldehyd**  $C_{21}H_{15}O_5N$ , Formel IV bzw. V (R = H) bzw. VI,

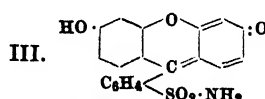
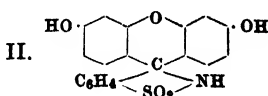
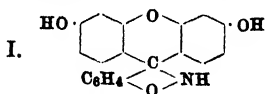


**Chelerythrin.** Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KARRER, B. 50 [1917], 212; *Helv.* 4 [1921], 703; GADAMER, Ar. 258 [1920], 160; GA., WINTERFELD, Ar. 262 [1924], 455, 461, 462; GA., STICHEL, Ar. 262, 490; SPÄTH, KUFFNER, B. 64 [1931], 374, 1124, 2034. Über die verschiedenen Formulierungen (IV, V, VI) vgl. auch den Artikel Berberin, S. 496. — V. In geringer Menge in der Wurzel, den Früchten und dem Kraut des Schöllkrauts (*Chelidonium majus* L.) (PROBST, A. 29, 120; SCHMIDT, KOENIG, Ar. 231, 177). In geringer Menge in der Wurzel von *Glaucium luteum* Scop. (FR., A. 31, 250; vgl. R. FISCHER, Ar. 239, 429). Chelerythrin findet sich in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* L. neben Sanguinarin und anderen Alkaloiden (SCHM., KOE., TIETZ, Ar. 231, 139, 147, 150; FI., Ar. 239, 410). In der Rinde und dem Holz von *Bocconia frutescens* Willd. (BATTANDIER, C. r. 120, 1277; BI. [3] 15, 542). In geringer Menge in *Bocconia cordata* Willd. (*Macleya cordata* R. Br.) (MURRILL, SCHLOTTERBECK, Pharm. J. [4] 11, 35; C. 1900 II, 387; B. 33, 2806). In *Eschscholtzia californica* Cham. (BA.). — Darst. Aus den Wurzeln von *Sanguinaria canadensis* L.: SCHM., KOE., TIETZ, Ar. 231, 146; FI., Ar. 239, 410. Über die Trennung von Chelerythrin und Sanguinarin vgl. GA., STI., Ar. 262, 493; SPÄTH, KU., B. 64, 1125. — Die freie farblose Carbinolbase (Formel V, R = H) entsteht beim Behandeln der Salze mit Alkalilauge oder Soda-Lösung (FI., Ar. 239, 413; GA., Ar. 258, 163). Beim Krystallisieren der Carbinolbase aus Alkohol oder alkoholhaltigem Essigester erhält man ein Alkoholat  $C_{23}H_{25}O_4N = C_{21}H_{23}O_4N(O \cdot C_2H_5)$  [Krystalle; F: 203—204°; löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol,

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Äther, Aceton und Essigester mit schwach blauer Fluorescenz; spaltet beim Behandeln mit Benzol oder Toluol sowie beim Erhitzen auf 150° Alkohol ab; wird durch Säuredämpfe, schon durch CO<sub>2</sub> der Luft gelb gefärbt, das nach GA., WINTERFELD, *Ar.* 262, 461 als Chelerythrin-äthyläther (Formel V [S. 493], R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) aufzufassen ist (SCHM., KOE., TIETZ, *Ar.* 231, 150; FI., *Ar.* 239, 412; WINTGEN, *Ar.* 239, 448). Beim Krystallisieren der Carbinolbase aus Toluol bilden sich Krystalle der Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [F: 257°; das Toluol wird bei 100° abgegeben], die vielleicht als [C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>],O + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> zu formulieren sind (FI., *Ar.* 239, 414; vgl. GA., WINTERFELD, *Ar.* 262, 461). — Farbreaktionen mit Alkaloid-Reagenzien: SCHM., KOE., TIETZ, *Ar.* 231, 153. Über mikrochemische Reaktionen von Chelerythrin vgl. BOLLAND, *M.* 29, 990. — Zur Zusammensetzung der Salze vgl. GA., WINTERFELD, *Ar.* 262, 462; GA., STI., *Ar.* 262, 494. — Chlorid. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (SCHM., KOE., TIETZ, *Ar.* 231, 154). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (SCHM., KOE., TIETZ, *Ar.* 231, 156). — Weitere Salze, die vermutlich Gemische sind: SCHM., KOE., TIETZ, *Ar.* 231, 156; WINTGEN, *Ar.* 239, 448.

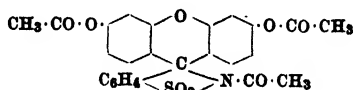
## 2. [3.6-Dioxy-xanthen]-[α.β-benzisoxazolin]-spiran-(9.3') C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, Formel I.



Sultam des 9-Amino-3.6-dioxy-9-[2-sulfo-phenyl]-xanthen bzw. 6-Oxy-9-[2-sulfamid-phenyl]-fluoron C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS, Formel II bzw. III, Resorcinsaccharcin. B. Bei 7-stdg. Erhitzen von Saccharin (S. 168) mit Resorcin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 200—220° (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 694; GILLIARD, M. & CARTIER, D. R. P. 100779; C. 1899 I, 718; *Frdl.* 5, 233). Reinigung über das Triacetylderivat (M., K.; G., M. & C.). — Lachsfarbene Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O. F: 265—267°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Gibt beim Behandeln mit Brom in Alkohol in Gegenwart von Natriumchlorid ein braunrotes, krystallinisches Bromderivat, das sich in Alkalilauge mit roter Farbe löst. Analog entsteht mit Jod ein orangefarbenes, in Alkalilauge mit violetter Farbe lösliches Jodderivat. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat (s. u.). — Besitzt ähnliche Färbeeigenschaften wie Fluorescein.

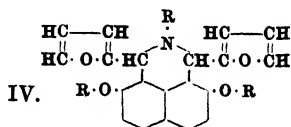
### Triacetylderivat, Sultam des 9-Acetamino-3.6-diacetoxy-9-[2-sulfo-phenyl]-xanthen

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Resorcinsaccharcin mit Essigsäureanhydrid (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 694; GILLIARD, M. & CARTIER, D. R. P. 100779; C. 1899 I, 718; *Frdl.* 5, 233). — Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: ca. 286°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig. Wird durch alkoh. Kalilauge verseift.



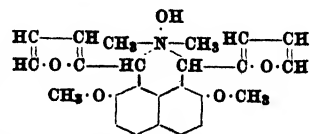
## 3. α.α'-[2.7-Dioxy-naphthyl-(1.8)]-difurfurylamin

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N, Formel IV (R = H). B. Aus 2.7-Dioxy-naphthalin, Furfurol und alkoh. Ammoniak (BESCHKE, A. 369, 172). — Prismen mit 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (aus Alkohol). Wird bei 110° alkoholfrei. Schmilzt alkoholfrei bei 198°. — C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N + HCl + H<sub>2</sub>O. Dunkelgelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 220°. F: 228°. — C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N + HBr + H<sub>2</sub>O. Goldgelbe Nadeln. F: 232°. — 2C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. F: 195—196° (Zers.).



### N.N-Dimethyl-α.α'-[2.7-dimethoxy-naphthyl-(1.8)]-difurfurylammoniumhydroxyd

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N, s. nebenstehende Formel. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln von α.α'-[2.7-Dioxy-naphthyl-(1.8)]-difurfurylamin mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BESCHKE, A. 369, 174). — C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N·Cl. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 205—206°. — (C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). F: 202—203°. — C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N·Cl + AuCl<sub>3</sub>. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 158° bis 159°. — 2C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N·Cl + PtCl<sub>4</sub>. Rot. F: 211°. — Methylschwefelsaures Salz. C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N·O·SO<sub>3</sub>·O·CH<sub>3</sub>. Nadeln (aus Wasser). F: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser.



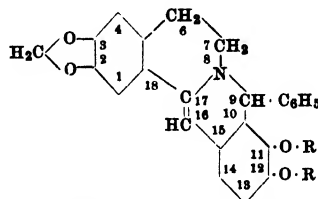
**N-Acetyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-diacetoxy-naphthylen-(1.8)]-difurfurylamin**  $C_{26}H_{31}O_7N$ , s. Formel IV auf S. 494 ( $R = CO \cdot CH_3$ ). *B.* Beim Kochen von  $\alpha\alpha'$ -[2.7-Dioxy-naphthylen-(1.8)]-difurfurylamin mit Essigsäureanhydrid (BESCHKE, A. 369, 173). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 228°. Schwer löslich in Alkohol.

**N-Benzoyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dibenzoyloxy-naphthylen-(1.8)]-difurfurylamin**  $C_{44}H_{51}O_7N$ , s. Formel IV auf S. 494 ( $R = CO \cdot C_6H_5$ ). *B.* Aus  $\alpha\alpha'$ -[2.7-Dioxy-naphthylen-(1.8)]-difurfurylamin und Benzoylchlorid in Alkalilauge unter Kühlung (BESCHKE, A. 369, 173). — Säulen (aus Alkohol). *F.*: 211°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

## 8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$ .

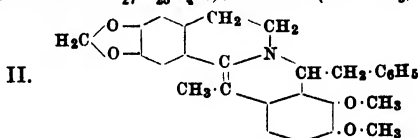
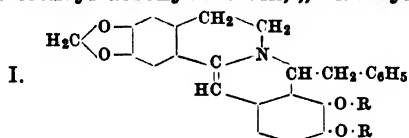
**1. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{24}H_{29}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Phenyl-desoxyberberin**, „9-Phenyl-dihydroberberin“  $C_{26}H_{33}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 248 [1910], 692; FEIST, AWE, Ar. 1933, 36. — *B.* Bei gelindem Kochen von Berberiniumchlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, BECK, B. 37, 4678; MERCK, D. R. P. 179212; C. 1907 I, 435; *Frdl.* 8, 1172). — Bräunlichgelbe Tafeln. *F.*: 195° (*F.*, *B.*; *M.*). — Gibt ein in Wasser schwer lösliches Hydrobromid (*F.*, *B.*; *M.*).



**2. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{26}H_{31}O_4N$ , Formel I ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Benzyl-desoxyberberin**, „9-Benzyl-dihydroberberin“  $C_{27}H_{33}O_4N$ , Formel II ( $R = CH_3$ ).



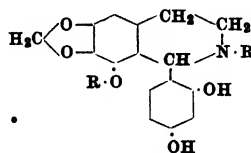
Zur Konstitution vgl. FREUND, BECK, B. 37, 4674; FEIST, AWE, Ar. 1933, 36. — *B.* Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Berberin (S. 496), Berberiniumchlorid oder Berberin-pseudocyanid (S. 530) in Äther (FREUND, BECK, B. 37, 4675; vgl. *F.*, B. 37, 3336; MERCK, D. R. P. 179212; C. 1907 I, 435; *Frdl.* 8, 1172). — Gelbe Tafeln. Schmilzt nach FREUND, BECK (B. 37, 4676) bei 161–162°, nach *FR.*, FLEISCHER (A. 411 [1916], 8) bei 163°, nach FEIST, AWE (Ar. 1933, 38, 44) bei 136°. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° das Hydrojodid des „16-Methyl-9-benzyl-dihydroberberins“ (Formel II; s. Ergw., Syst. No. 4441) (*FR.*, BECK, B. 37, 4677; *FR.*, FL., A. 397 [1913], 41; 409 [1915], 190; *FR.*, D. R. P. 242573; C. 1912 I, 385; *Frdl.* 10, 1195). —  $C_{27}H_{35}O_4N + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 165–166° (*FR.*, *B.*, B. 37, 4677).

## C. Trioxy-Verbindungen.

### 1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_5N$ .

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[2.4-dioxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18}H_{19}O_5N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

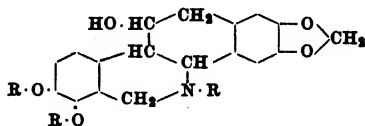
**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[2.4-dioxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[2.4-Dioxy-phenyl]-hydrokotarnin, Anhydrokotarninresorcin**  $C_{18}H_{19}O_5N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. OBERLIN, Ar. 265 [1927], 275; AHLUWALIA, NARANG, RAY, Soc. 1931, 2057; A., KOCHHAR, R.,



*J. Indian chem. Soc.* 9, 216; *C.* 1933 I, 62; DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* 12, 421; *C.* 1935 II, 3919. — B. Aus Kotarnin und Resorcin in Alkohol bei 60° oder in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (LIEBERMANN, GLAWE, *B.* 37, 2743). — Krystalle. F: 220° (Zers.) (L., G.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Chloroform, Ligroin, Äther und Benzol; löslich in verd. Säuren und in überschüssiger Kalilauge (L., G.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure teilweise gespalten (L., G.). —  $C_{18}H_{19}O_5N + HCl$ . Krystalle. Löslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure (L., G.).

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ .

**7.8.3'-Trioxy-6'7'-methylenedioxy-1.2.3.4.3'4'-hexahydro-[naphtho-1'2':3.4-isochinolin]<sup>1)</sup>**  
 $C_{18}H_{17}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

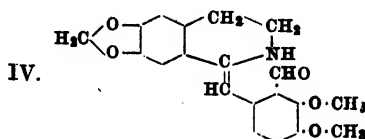
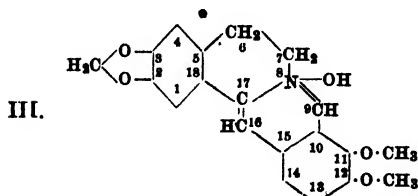
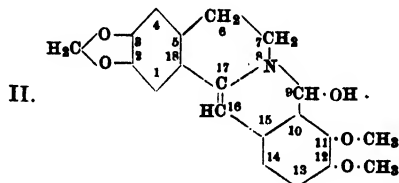
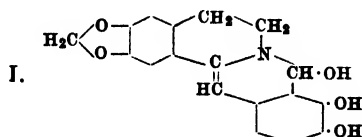


**2-Methyl-3'-oxy-7.8-dimethoxy-6'7'-methylenedioxy-1.2.3.4.3'4'-hexahydro-[naphtho-1'2':3.4-isochinolin], Homochelidonin  $C_{21}H_{23}O_5N$ , s. obenstehende Formel (R =  $CH_3$ ).** Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 257 [1919], 299; 258 [1920], 160; v. BRUCHHAUSEN, BERSCH, *B.* 63 [1930], 2521, 2524; SPÄTH, KUFFNER, *B.* 64 [1931], 374, 1125, 2035. — V. In der Wurzel des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*) (SELLE, *Ar.* 226, 449). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch (LÜDECKE, *Ar.* 226, 453). F: 182° (SE.). 181–182° (E. SCHMIDT, *Ar.* 239, 405). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Essigsäure und Essigester, sehr schwer löslich in Äther; löslich in verd. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure (SE.). —  $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + 2H_2O$ . Farbloser Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser (SE.). —  $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + AuCl_3$ . Gelbrote Nadeln (aus Alkohol) (SE.). —  $2C_{21}H_{23}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Gelber, amorpher Niederschlag (SE.).

## 3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$ .

**1. 9.11.12-Trioxy-2.3-methylenedioxy-16.17-didehydro-berbin  $C_{18}H_{15}O_5N$ , Formel I.**

**9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylenedioxy-16.17-didehydro-berbin, Berberinol** bzw. **11.12-Dimethoxy-2.3-methylenedioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd, Berberiniumhydroxyd** bzw. **6.7-Methylenedioxy-1-[3.4-dimethoxy-2-formylbenzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Berberinal  $C_{20}H_{19}O_5N$ , Formel II** bzw. III bzw. IV, gewöhnlich Berberin genannt. Die angegebene Bezeichnung bezieht sich auf die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen Berberin abgeleiteten Namen (vgl. FRIST, AWE, *Ar.* 1933, 41; A., *B.* 67, 836).



<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

## Literatur.

J. SCHMIDT in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin 1920], S. 394; A. TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. III [Leipzig 1923], S. 657; FR. CZAPPEK, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl., Bd. III [Jena 1925], S. 323 ff.; C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1929—1931]; E. WINTERSTEIN-G. TRIER, Die Alkaloide, 2. Aufl. [Berlin 1931], S. 575; R. SEKA in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 582. — Ältere Literatur s. a. bei AUG. HUSEMANN-A. HILGER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Berlin 1882], S. 572.

## Geschichtliches.

Berberin wurde im Jahre 1824 aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* L. von BRANDES (*Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys.* 42, 469) isoliert und dann von BUCHNER (*Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys.* 60, 255; BUCHNER, BUCHNER, *Repertorium f. d. Pharm.* 52 [1835], 1; A. 24, 228) näher beschrieben. Im gleichen Jahre wurde von G. F. HÜTTENSCHMID (Dissert. [Heidelberg 1824], S. 15; *Magazin für Pharmacie* 7 [1824], 287) aus einer Rinde, die vermutlich von einer *Xanthoxylon*-Art stammte, von HÜTTENSCHMID aber irrtümlich als Rinde von *Geoffroya jamaicensis* Wright (= *Andira inermis* Kunth) angesehen wurde (vgl. HILLER-BOMBIEN, *Ar.* 230, 517, 527; ED. SCHAEER, Zur Geschichte des Berberins, Festschrift des Schweizerischen Apotheker-Vereins [Zürich 1893], S. 142), ein Jamaicin genanntes Alkaloid gewonnen; die Identität von Jamaicin mit Berberin wurde von GASTELL (*Neues Repertorium f. Pharm.* 14 [1865], 211; J. 1866, 480; C. 1866, 383; vgl. a. BUCHNER, *Repertorium f. d. Pharm.* 56 [1836], 176) nachgewiesen. 1826 isolierten CHEVALLIER u. PELLETAN (*Journ. de chim. méd.* 2, 314; *Berzelius' Jahresber.* 7, 266; A. ch. [2] 34, 200) aus der Rinde von *Xanthoxylon Clava Herculis* L. eine von ihnen *Zanthopicrite* genannte Substanz, die von PERRINS (*A. Spl.* 2, 175) als Berberin erkannt wurde. — Der Name Berberin stammt von BUCHNER (*Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys.* 60, 255).

## Konstitution und desmotrope Formen des Berberins.

Die heute gültige Formel des Berberins beruht auf den Arbeiten von PERKIN, *Soc.* 55, 63; 57, 992; GADAMER, *Ch. Z.* 26, 291; *Ar.* 239, 648; 243, 31; FREUND, *B.* 37, 4673 Anm. 3; P., ROBINSON, *Soc.* 97 [1910], 321; FALTIS, *M.* 31 [1910], 559. Synthesen des Berberins sind von PERKIN, RAY, ROBINSON (*Soc.* 127 [1925], 740) und SPÄTH, QUIETENSKY (*B.* 58 [1925], 2268) beschrieben worden (vgl. a. BUCK, DAVIS, *Am. Soc.* 52 [1930], 660).

Berberin existiert nach GADAMER in zwei desmotropen Formen, einer nur in wäßr. Lösung bekannten<sup>1)</sup>, stark alkalisch reagierenden Form und einer wasserunlöslichen gelben Form (GADAMER, *Ch. Z.* 26, 291, 385; *Ar.* 239, 661; 243, 31; *J. pr.* [2] 84 [1911], 817). Die alkalisch reagierende Form ist als Ammonium-Form (Formel III) anzusehen; sie wird Berberiniumhydroxyd genannt (G.). Von ihr leiten sich die Berberiniumsalze ab (G.). Die gelbe Form des Berberins wurde von GADAMER wegen ihres aldehydartigen Verhaltens gegen Alkalilaugen als Aldehyd (Formel IV) angesehen und Berberinal genannt. TINKLER (*Soc.* 99 [1911], 1340, 1346) gab dieser Form auf Grund ihres optischen Verhaltens<sup>2)</sup> die Carbinol-Formel (Formel II), die auch GADAMER schon in Erwägung gezogen hatte, und nannte sie Berberinol (vgl. a. McDAVID, PERKIN, R. ROBINSON, *Soc.* 101 [1912], 1219; G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 111 [1917], 958). Nach einem Vorschlag von PERKIN wird diese Form Berberin genannt (PERKIN, *Soc.* 113 [1918], 504).

## Vorkommen.

In *Coptis trifolia* Salisbury (GROSS, *J.* 1874, 914; GORDIN, *Ar.* 240, 149) und in der Wurzel von *Coptis Teeta* (PERRINS, *A. Spl.* 2, 174). In der Wurzel von *Xanthorrhiza apiifolia* (PERR., *Pharm. J.* [2] 3, 567; Go.). In *Hydrastis canadensis* L. (MAHLA, *Am. J. Sci.* [2] 33, 43; PERR., *A. Spl.* 2, 173; Go.). In der Wurzel von *Berberis vulgaris* L. (BRANDES u. BUCHNER, s. o. unter Geschichtlichem; POLEX, *Ar.* 56 [1836], 265; Go.), *Berberis Aquifolium* (PARSONS, *J.* 1892, 1172; *Pharm. J.* [3] 13, 46; C. RÜDEL, Dissert. [Marburg 1891], S. 30) und *Berberis oetnensis* (PERKIN, *Soc.* 71, 1198). In *Leontice thalictroides* (MAYER, *J.* 1864, 452). Im Columboholz von *Menispermum fenestratum* (= *Coscinum f.*) (PERR., *A.* 63, 276; STENHOUSE, *Soc.* 20, 187; *J.* 1867, 531; PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 67, 415). In den Wurzeln von *Fibraurea chloroleuca* (HERDER, *Ar.* 244, 127). In der Rinde von *Caelocline polycarpa* DC. (ST., *A.* 95, 108; vgl. DANIEL, *A.* 105, 360). In *Argemone mexicana* (SCHLOTTERBECK, *Am. Soc.* 24, 239). In der Rinde von *Xanthoxylon Clava Herculis* L. (CHEVALLIER, PELLETAN u. PERRINS, s. o. unter Geschichtlichem). In der Rinde von *Evodia meliifolia*

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch DIETZEL, SÖLLNER, *Ar.* 268 [1930], 230.

<sup>2)</sup> TINKLERS Beweisführung leidet darunter, daß über die Natur des von ihm aus Wasser „umkrystallisierten“ Berberins keine Klarheit besteht.

(MARTIN, *Ar.* 218, 337; SQUIRE, *Pharm. J.* [3] 18, 787; PERK., *Hu.*). In der Wurzelrinde von *Toddalia aculeata* (PERK., *Hu.*). Im „Woodunpar“ aus Ober-Assam, in der St.-Johanneswurzeln vom Rio grande und der Rinde des *Pachnelo-Baumes* aus Bogota (PERR., *A. Spl.* 2, 173, 174). Zum Vorkommen von Berberin vgl. ferner die Zusammenstellungen bei FLÜCKIGER, *Ar.* 225, 841; ARNAUDON, *C.* 1891 II, 330; G. KLEIN, l. c. S. 707ff. u. S. 775 und den anderen oben genannten Handbüchern.

#### Bildung und Darstellung.

**Bildung.** Aus l-Canadin (S. 489) bei der Einw. von Luft und Licht, schneller beim Erwärmen mit alkoh. Jod-Lösung unter Druck auf dem Wasserbad (SCHMIDT, *Ar.* 232, 148). Aus dl-Canadin (S. 489) beim Behandeln mit Salpetersäure (HLASIWETZ, v. GILM, *A. Spl.* 2, 208; SCH., *Ar.* 225, 154), mit Brom in Schwefelkohlenstoff (HL., v. G.) oder mit Jod in Chloroform (BERNHEIMER, *G.* 13, 346). Aus Acetonberberin (S. 525) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (GAZE, *Ar.* 228, 608) oder beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf (GADAMER, *Ar.* 239, 662).

**Darstellung.** Man extrahiert die feingemahlene Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* mit Alkohol, dampft den Auszug ein, versetzt mit alkoh. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure und krystallisiert das ausgeschiedene Berberiniumsalz aus Alkohol und aus Wasser um (WINTERSTEIN-TRIER, l. c. S. 577; VOGTHERR in F. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. II [Berlin 1928], S. 290). Zur Darstellung aus der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vgl. VOGTHERR in F. ULLMANN, l. c. Bd. I [Berlin 1928], S. 215; SCHMIDT, *Ar.* 225, 143. Zur Reindarstellung von Berberin durch Überführung in Acetonberberin und Zerlegung dieser Verbindung durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf oder mit Mineralsäuren vgl. GAZE, *Ar.* 228, 607; GADAMER, *Ar.* 239, 662.

#### Bildung der desmotropen Formen und physikalische Eigenschaften.

Berberiniumhydroxyd entsteht beim Versetzen einer wäßr. Lösung von saurem Berberiniumsulfat mit der berechneten Menge Barytwasser oder beim Behandeln einer wäßr. Suspension von Acetonberberin mit überhitztem Wasserdampf (GADAMER, *Ch. Z.* 20, 291, 385; *Ar.* 239, 661; 243, 32). Berberiniumhydroxyd scheint nur in wäßr. Lösung existenzfähig zu sein (G.). Seine wäßr. Lösung ist dunkel braunrot und reagiert stark alkalisch gegen Lackmus und Phenolphthalein (G.). Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (G.). Über das Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung vgl. TINKLER, *Soc.* 99, 1342. Beim Eindunsten einer Berberiniumhydroxyd-Lösung im Exsiccator bei Zimmertemperatur verschwindet die alkal. Reaktion, wobei das Berberiniumhydroxyd unter teilweiser Zersetzung in Berberin (von GADAMER Berberinal genannt) übergeht (G.). Berberin entsteht ferner beim Versetzen einer Lösung von Berberiniumhydroxyd oder -sulfat mit überschüssiger Natronlauge (G.). — Berberin bildet hellgelbe wasserfreie<sup>1)</sup> Krystalle (aus Äther). F: 144° (G.). Ist optisch inaktiv (HENRY, *A.* 115, 132; G., *Ar.* 239, 651). Über das Absorptionsspektrum der Lösungen in Äther und Chloroform vgl. T., *Soc.* 99, 1345. Berberin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich mit hellgelber Farbe in Äther und leicht in Benzol (G.). An der Luft ist es ziemlich beständig und färbt sich beim Aufbewahren etwas dunkler (G.). Bei längerer Einw. von Wasser auf Berberin bei Zimmertemperatur oder schneller beim Erwärmen von Berberin mit Wasser oder beim Schütteln einer äther. Lösung von Berberin mit Wasser erhält man eine wäßr. Lösung von Berberiniumhydroxyd (G.).

Berberiniumhydroxyd und Berberin geben beim Versetzen mit Säuren die gleichen Berberiniumsalze (G.). Die Salze des Berberins schmecken außerordentlich bitter (CHEVALLIER, PELLETAN, *Berzelius' Jahresber.* 7, 267; POLEX, *Ar.* 56 [1836], 268; PERKIN, *Soc.* 55, 68). Absorptionsspektrum von Berberiniumnitrat in wäßr. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 619. Über die Absorptionsspektren der Lösungen weiterer Berberiniumsalze vgl. TINKLER, *Soc.* 99, 1342.

#### Chemisches Verhalten.

Berberiniumchlorid liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad Oxalsäure (FLEITMANN, *A.* 59, 160; HENRY, *A.* 115, 140), Berberonsäure (Bd. XXII, S. 185)

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen von GORDIN, MERRELL (*Ar.* 239, 626) und GADAMER (*Ar.* 243, 33) haben frühere Autoren (vgl. z. B. die Arbeiten von BUCHNER, *A.* 24, 228; FLEITMANN, *A.* 59, 166; PROCTER, *J.* 1864, 453; LLOYD, *Soc.* 38, 169; PERKIN, *Soc.* 55, 68; GAZE, *Ar.* 228, 615) zwar reine Berberiniumsalze, nicht aber reines Berberin in Händen gehabt. Die von ihnen als Berberin angesehenen Substanzen waren unreines Berberin, Berberiniumchlorid, Chloroformberberin oder andere Produkte. Es sind daher alle Angaben über Krystallwassergehalt (im allgemeinen wurden 5—6 Mol H<sub>2</sub>O angegeben), Schmelzpunkt und Löslichkeit des Berberins aus der früheren Literatur zu streichen.

(WEIDEL, *B.* 12, 410; PERKIN, *Soc.* 55, 69) und eine geringe Menge Cinchomeronsäure (Bd. XXII, S. 155) (MAYER, *M.* 13, 354). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht Berberidinsäure (S. 531) (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 81, 157). Berberin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung bei 70° Hemipinsäure (Bd. X, S. 543), Hemipinsäureanhydrid (Bd. XVIII, S. 167), Hydrastsäure (Bd. XIX, S. 286), Berberilsäure (Bd. XIX, S. 360), Anhydroberberilsäure (Bd. XXI, S. 627), Berilsäure (Bd. XXI, S. 628), Berberal (S. 504), 6,7-Methylendioxy-hydroisocarbostryl (S. 503), Oxyberberin (S. 525) und Dioxyberberin (S. 526) (PE., *Soc.* 55, 71; 57, 1014; vgl. a. SCHMIDT, *Ar.* 225, 168, 180). Liefert beim Reduzieren mit Zink, Schwefelsäure und Essigsäure dl-Canadin (S. 439) (HLASIWETZ, *A.* 122, 256; HL., v. GILM, *A. Spl.* 2, 191; GAZE, *Ar.* 228, 637; SCHM., *Ar.* 228, 151). Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhält man Berberolin (S. 501) und 2 Mol Methyljodid (PE., *Soc.* 55, 86). Verhalten von Berberin bei der Einw. von Chlor oder Brom in Gegenwart von Wasser: HENRY. Berberin liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Äther + Alkohol Berberinal-oxim (S. 524); analog verläuft die Reaktion mit 4-Aminodimethylanilin (GADAMER, *Ar.* 243, 37, 40; vgl. indessen G., *J. pr.* [2] 84 [1911], 818). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 180–240° Berberinsäure (Bd. X, S. 418), eine Säure  $C_{15}H_{15}O_5$  (S. 501) (HL., v. G., *J.* 1884, 406; PE., *Soc.* 55, 88) und Isochinolin(?) (BERNHEIMER, *G.* 13, 342). Beim Erwärmen von Berberin mit 30%iger Natronlauge auf dem Wasserbad entstehen Oxyberberin (S. 525) und „Dihydroberberin“ (S. 491) (GAD., *Ch. Z.* 26, 292; *Ar.* 243, 34). Verhalten von Berberin gegen methylalkoholische Kalilauge: PE., *Soc.* 55, 69. Berberiniumsalze liefern bei der Einw. von gelbem Schwefelammonium Berberiniumpentasulfid (S. 500), bei der Einw. von gelbbraunem Schwefelammonium Berberiniumhexasulfid (S. 500) (SCHM., *Ar.* 225, 149; GAZE, *Ar.* 228, 634; vgl. FL., *A.* 59, 176). Beim Schütteln von Berberiniumsalzen mit Chloroform und Natronlauge entsteht Chloroformberberin (S. 492) (SCHM., *Ar.* 225, 145). Verhalten von Berberiniumsulfat beim Schütteln mit Natronlauge und Bromoform: GAZE, *Ar.* 228, 622. Beim Behandeln von Berberin mit Methyljodid entsteht Berberiniumjodid (GAD., *Ar.* 243, 41); dagegen wurde bei der Einw. von Methyljodid auf Berberin-Präparate, in denen vermutlich vorwiegend Berberiniumsalze vorlagen (vgl. die Anm. auf S. 498), die Verbindung  $C_{15}H_{15}O_4NI$  (S. 501) erhalten; analoge Produkte entstanden auch bei der Umsetzung mit Äthyljodid bzw. Isoamyljodid (HENRY; B., *G.* 13, 345; POMMERHNE, *Ar.* 233, 166). Beim Schütteln von Berberiniumsulfat mit Natronlauge, Alkohol und Äther entsteht Berberinoläthyläther (S. 502) (GAZE, *Ar.* 228, 626). Beim Behandeln von Berberiniumsulfat mit Aceton und Alkalilauge entsteht Acetonberberin (S. 525) (SCHREIBER, Dissert. [Marburg 1888], S. 21; GAZE, *Ar.* 228, 607). Verhalten von Berberiniumsulfat gegen Benzoylchlorid und Natronlauge: GAD., *Ar.* 243, 41. Bei der Umsetzung von Berberiniumchlorid mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung entsteht Berberin-pseudocyanid (S. 530) (HENRY; PO., *Ar.* 233, 161; vgl. GAD., *Ar.* 243, 43). Berberin gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid 9-Methyl-dihydroberberin (S. 492); analog verlaufen die Reaktionen mit anderen Alkylmagnesiumhaloiden (FREUND, *B.* 37, 3336; FR., BECK, *B.* 37, 4674; MERCK, D. R. P. 179212; C. 1907 I, 435; *Frdl.* 8, 1172).

#### Physiologische Wirkung.

Die Giftigkeit des Berberins ist nur gering im Vergleich mit anderen Alkaloiden; es wirkt vorwiegend auf das Zentralnervensystem. Giftwirkung auf Bakterien, Pflanzen und Tiere: MOSSE, TAUTZ, *C.* 1901 II, 786. Über die physiologische Wirkung des Berberins vgl. ferner S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 434; E. WINTERSTEIN-G. TRIER, l. c. S. 583; G. JOACHIMOGLU, E. KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1934], S. 1128.

#### Analytisches.

Berberin gibt mit Chlorwasser eine braunrote Färbung (PERKIN, *Soc.* 55, 69); mit Chlorwasser in salzsaurer Lösung entsteht eine kirschrote Färbung (v. HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 158). Berberin gibt beim Versetzen mit einer geringen Menge Jodkaliumjodid-Lösung einen aus grünen Krystallen, mit überschüssiger Jodkaliumjodid-Lösung einen aus gelbbraunen Krystallen bestehenden Niederschlag (v. H.). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und nachfolgenden Versetzen mit Ammoniak entsteht eine intensive schwarzviolette Färbung (P.). Berberin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Olivgrün übergeht (P.). Löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen oder beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure in Rotbraun übergeht (REICHARD, *Ch. Z.* 30, 790). Berberin gibt mit Gallussäure in Gegenwart von Schwefelsäure eine grüne Färbung, die nach einiger Zeit in Blau übergeht (LABAT, *Bl.* [4] 5, 745). Berberiniumsalze geben in wäßr. Lösung mit Caesiumquecksilberjodid-Lösung oder mit Bariumquecksilberjodid-Lösung einen Niederschlag (Empfindlichkeitsgrenze 1:300000 bzw. 1:500000); mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich Berberin mikrochemisch in Pflanzen nachweisen (HERDER, *Ar.* 244, 127). Nachweis



von Berberin in Pflanzen durch Überführung in Acetonberberin (Empfindlichkeitsgrenze 1:10000): GORDIN, *Ar.* 240, 147. Zusammenstellung weiterer Nachweisreaktionen: v. H.; R., *P. C. H.* 47, 473.

Quantitative Bestimmung von Berberin durch Überführung in saures Berberiniumsulfat, Versetzen mit überschüssiger Kaliumjodid-Lösung und Titrieren der entstandenen Jodwasserstoffsäure mit Natronlauge: GORDIN, *Ar.* 239, 641. Bestimmung durch Versetzen einer Berberiniumsalz-Lösung mit überschüssiger Kaliumjodid-Lösung, Behandeln des entstandenen Berberiniumjodids mit Aceton und Natronlauge und Wägen des so gewonnenen Acetonberberins: G., *Ar.* 239, 644. Bestimmung durch Titration mit  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium: TROEGER, LINDE, *Ar.* 238, 6; vgl. TR., L., *Ar.* 239, 128. Bestimmung von Berberin neben Hydrastin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis*: G., PRESCOTT, *C.* 1899 II, 122. — Über Nachweis und Bestimmung von Berberin vgl. ferner J. SCHMIDT in E. ABDERHALDEN, l. c. S. 395; R. SEKA in G. KLEIN, l. c. S. 585.

#### Salze und additionelle Verbindungen des Berberins.

Über Geschmack und Absorptionsspektren der Berberiniumsalze vgl. S. 498. —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot Cl + 2H_2O$ . Krystalle (aus Alkohol) (GAZE, *Ar.* 228, 628). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot Cl + 4H_2O$ . Goldgelbe bis hellorangefarbene Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol oder aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure) (FLEITMANN, *A.* 59, 168; SCHMIDT, *Ar.* 225, 160; 232, 151; GAZE, *Ar.* 228, 628 Anm.). Verliert beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure  $2H_2O$ ; färbt sich bei weiterem Entwässern bei 100° unter teilweiser Zersetzung dunkel (PERKIN, *Soc.* 55, 70). Löslich in ca. 500 Tln. Wasser; fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform (LLOYD, *Soc.* 38, 169). An einem Berberiniumchlorid-Präparat, dessen Krystallwassergehalt nicht angegeben wurde, ist die Dichte zu  $D_{20}^{20}$ : 1,397 bestimmt worden (CLARKE, *B.* 13, 1399). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot Br + ca. 3H_2O$  (im Vakuum getrocknet). Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (PERRINS, *A. Spl.* 3, 182; vgl. a. HENRY, *A.* 115, 133). Wird bei 100° wasserfrei und färbt sich hierbei orangefarb (PERRINS). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (HENRY), unlöslich in Kaliumbromid-Lösung (PERRINS). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot Br + Br_2$ . Hellbraun (GAZE; LINK, *Ar.* 230, 294). Geht beim Erwärmen mit Alkohol in Berberiniumbromid über (GAZE). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot Br + 2Br_2 + 1(?)H_2O$ . Rotbraun, amorph (GAZE). Gibt beim Behandeln mit kaltem Alkohol (GAZE) oder bei vorsichtigem Erwärmen auf 100° (LINK) 2 Atome Brom ab. —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot I$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (PERRINS; PERKIN, *Soc.* 55, 66; SCHMIDT, *Ar.* 232, 150). Fast unlöslich in Alkohol; löslich in ca. 2130 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur (HENRY). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot I + 2I$ . Braune bis rotbraune Prismen (aus Alkohol) (PERRINS; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 331; PERKIN, *Soc.* 55, 70). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (PERRINS; JÖ.). Über ein in grünen Krystallen kristallisierendes Perjodid vgl. PERRINS; JÖ.; PERKIN. —  $(C_{20}H_{15}O_4N)_2S_2$ . B. Durch Einw. von gelbem Schwefelammonium auf ein Berberiniumsalz in wäßrig-alkoholischer Lösung (GAZE, *Ar.* 228, 634; vgl. GADAMER, *Ar.* 233, 42). Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Leichter löslich in verd. Alkohol als das Hexasulfid (GAZE). —  $(C_{20}H_{15}O_4N)_2S_6$ . B. Aus Berberiniumchlorid oder -sulfat und gelbbraunem Schwefelammonium in warmem verdünntem Alkohol (SCHM., *Ar.* 225, 149; GAZE, *Ar.* 228, 631, 635; vgl. GAD., *Ar.* 243, 42). Braune Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (SCHM.). Ziemlich unbeständig; zersetzt sich langsam beim Aufbewahren unter Bildung von Berberiniumsulfat (SCHM.). Beim Versetzen mit Salzsäure erhält man Berberiniumchlorid und Wasserstoffsulfid (SCHM.). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot ClO_3$ . Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol) (FL.). Verpufft beim Entzünden, starken Reiben und Schlagen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Kaliumchlorid- und Kaliumchloratlösung. —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot HSO_3$ . Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) (PERKIN, *Soc.* 57, 1097; vgl. GAD., *Ar.* 243, 43; TINKLER, *Soc.* 99 [1911], 1344). Sehr schwer löslich (PERKIN). Läßt sich aus verd. Kaliumcarbonat-Lösung unverändert umkristallisieren (PERKIN). —  $(C_{20}H_{15}O_4N)_2SO_4 + 3H_2O$ . Hellgelbes Pulver. In Wasser viel leichter löslich als das saure Sulfat (POMMERENNE, *Ar.* 233, 158). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot HSO_4$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser) (FL.; SCHM., *Ar.* 225, 157). Löslich in ca. 100 Tln. Wasser bei 21° (LL., *Soc.* 38, 169). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot HCrO_4$ . Hellgelber Niederschlag oder orangefarbene Nadeln (FL.; PERRINS, *A. Spl.* 2, 180). Sehr schwer löslich in Wasser (FL.; PERRINS). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot NO_3$ . Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) (FL.; HENRY, *A.* 115, 138; PERRINS). Zersetzt sich bei 155° (SCHM., *Ar.* 225, 157). Leicht löslich in heißem Wasser (PERKIN, *Soc.* 55, 65), schwer in Alkohol (SCHM.), sehr schwer in verd. Salpetersäure (PERRINS). Liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine Verbindung  $C_{20}H_{20}O_4N_3$  (goldgelbe Tafeln) (PERKIN). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot H_2PO_4 + H_2PO_4 + aq$  (SHEDDEN, *C.* 1900 II, 538). —  $(C_{20}H_{15}O_4N)_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$ . Gelbe Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und wäßr.  $Na_2S_2O_3$ -Lösung (PERRINS). —  $C_{20}H_{15}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$ . Kastanienbraune Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure) (PERRINS, *A. Spl.* 3, 178). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser (SCHM., *Ar.* 225, 162); schwer löslich in siedender konzentrierter Salzsäure (HENRY, *A.* 115, 134). —  $2C_{20}H_{15}O_4N \cdot Cl + HgCl_2$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (HINTERBERGER, *A.* 82, 315). Liefert bei der

Einw. von heißem Wasser das nachfolgende Quecksilbersalz. —  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot Cl + HgCl_2$ . Krystalle (aus Wasser) (HIN.). —  $2C_{20}H_{18}O_4N \cdot Cl + Hg(CN)_2$ . Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOH, SWOBODA, A. 83, 340; J. pr. [1] 58, 268). — Ferrocyanid ( $C_{20}H_{18}O_4N)_4[Fe(CN)_6]$ . Grünlichbraune Nadeln (aus Alkohol oder Wasser) (HENRY). Schwer löslich in warmem Alkohol. Löslich in ca. 1250 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. — Ferriocyanid ( $C_{20}H_{18}O_4N)_3[Fe(CN)_6]$ . Apfelgrün (HENRY). —  $2C_{20}H_{18}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (FL.; PERRINS; HENRY). D.: 1,758 (CLARKE, B. 12, 1399). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (FL.; PERKIN, Soc. 55, 67; SCHM., Ar. 225, 163).

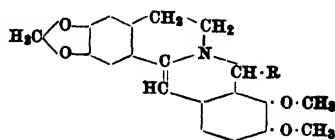
Pikrat  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ . Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (HENRY, A. 115, 135). — Berberin-pseudocyanid s. S. 530. — Oxalat  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot O \cdot CO \cdot CO_2H$ . Bräunliche Nadeln (HENRY). — Succinat  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Bräunliche Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol (HENRY). — Carbonat  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot HCO_3 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln (POMMERHNE, Ar. 233, 160; vgl. H. SCHREIBER, Dissert. [Marburg 1888], S. 10; GAZE, Ar. 228, 618; GADAMER, Ar. 239, 662). — Rhodanid  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot S \cdot CN$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol), bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei Zimmertemperatur in 4500 Tln. Wasser und in 470 Tln. Alkohol (HENRY). — Tartrat  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + H_2O$ . Gelbe Nadeln. Löslich in 130 Tln. kaltem Wasser und in der gleichen Menge kaltem Alkohol (HENRY). — Salz der Antimonylweinsäure  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot C_6H_4O_7Sb$ . Faserige Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (STENHOUSE, A. 129, 26). — Salz der Benzothiosulfonsäure  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (TROGER, LINDE, Ar. 238, 7; 239, 126). — Salz der p-Toluolthiosulfonsäure  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2O$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser) (TR., L.). — Salz der  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfonsäure  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (TR., L.). Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Salz der  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonsäure  $C_{20}H_{18}O_4N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (TR., L.). — Salz der Benzol-bis-thiosulfonsäure-(1.3) ( $C_{20}H_{18}O_4N \cdot S \cdot SO_2)_2 \cdot C_6H_4$ . Gelber Niederschlag (TR., MEINE, B. 35, 2166). — Salz der Methylarsinsäure. Gelbe Prismen. Sehr schwer löslich (VITALI, C. 1905 I, 1700).

#### Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Berberin.

Berberolin  $C_{18}H_{12}O_4N(?)^1$ . B. Beim Kochen von Berberin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (PERKIN, Soc. 55, 87). —  $2C_{18}H_{12}O_4N + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Orangefarbene, amorphe Flocken. Gibt mit Chlorwasser einen dunkelvioletten, amorphen Niederschlag. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht eine violette Färbung, die später in Rotbraun übergeht. Löst sich in Alkalien mit schwarzvioletter Farbe.

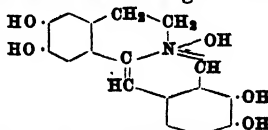
Säure  $C_9H_6O_5(?)$ . B. Entsteht in kleiner Menge neben Berberinsäure beim Schmelzen von Berberin mit Kaliumhydroxyd (HLASIWETZ, v. GLIM, J. 1864, 407). — Blättchen oder Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Äther. — Reduziert Silber-Lösung, aber nicht alkali. Kupfer-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. —  $PbC_9H_6O_5$ . Weißer Niederschlag.

Verbindung  $C_{21}H_{20}O_4NI$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CH_2I$ ). Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 243, 43. — B. Eine Verbindung, der vielleicht nebenstehende Formel zukommt, entsteht beim Erwärmen von Berberin<sup>2</sup> mit Methyljodid in Methanol oder ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (BERNHIMER, G. 13, 345; POMMERHNE, Ar. 233, 166). — Nach POMMERHNE ist die Einheitlichkeit der Verbindung fraglich; beim Erwärmen mit Silberchlorid in verdünnter wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad wurde Berberiniumchlorid erhalten.



Verbindung  $C_{23}H_{22}O_4NI$ , s. obenstehende Formel (R =  $C_2H_4I$ ). Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 243, 43. — B. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erwärmen von Berberin<sup>2</sup> oder Berberiniumcarbonat mit Äthyljodid unter Druck auf dem Wasserbad (GAZE, Ar. 228, 629; POMMERHNE, Ar. 233, 169; vgl. a. HENRY, A. 115, 139). Beim Schütteln von Berberinumsulfat mit Natronlauge und Äthyljodid bei

<sup>1</sup> Berberolin hat vermutlich die nebenstehende Konstitution. Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichte Arbeit von OBERLIN, Ar. 265 [1927], 261, 271 (Beilstein-Redaktion).



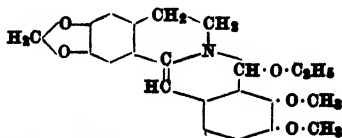
<sup>2</sup> Über das als Ausgangsmaterial angewandte „Berberin“ vgl. die Anmerkung auf S. 498.

Zimmertemperatur (G., *Ar.* 228, 628). — Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). — Beim Erwärmen mit Silberchlorid in verdünnter wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht Berberiniumchlorid (P.).

Verbindung  $C_{23}H_{23}O_4N$ , s. die Formel auf S. 501 ( $R = C_2H_5, I$ ). Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 243, 43. — B. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erwärmen von Berberin<sup>1)</sup> mit Isoamyljodid unter Druck auf dem Wasserbad (GAZE, *Ar.* 228, 630; POMMERHNE, *Ar.* 233, 171). — Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). — Beim Erwärmen mit Silberchlorid in verdünnter wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht Berberiniumchlorid (P.).

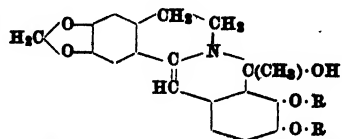
**Berberinol-Äthyläther, „Berberinäthyläther“**

$C_{23}H_{23}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 243, 42. — B. Eine Verbindung, der vermutlich die nebenstehende Konstitution zukommt, entsteht beim Schütteln von Berberinumsulfat mit Natronlauge, Alkohol und Äther (GAZE, *Ar.* 228, 626). — Gelb, krystallinisch (GAZE). — Wird durch Wasser zerlegt (GAZE).



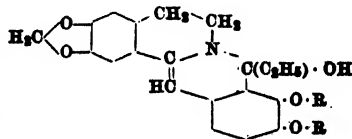
**2. 9.11.12-Triox-2.3-methylenedioxy-9-methyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{21}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylenedioxy-9-methyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Methyl-berberin  $C_{21}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 496). — Jodid  $C_{21}H_{19}O_4N \cdot I$ . B. Beim Erwärmen von 9-Methyl-dihydroberberin (S. 492) mit Jod und Alkohol auf dem Wasserbad (FREUND, MAYER, *B.* 40, 2608). Beim Kochen von 9-Methyl-dihydroberberin-hydrojodid mit 2 Mol Brom in Eisessig (F., M.). Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 255–260°. Schwer löslich in verd. Alkohol. — Nitrat  $C_{21}H_{19}O_4N \cdot NO_3$  (bei 140°). Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 240–260°. Löslich in Wasser.



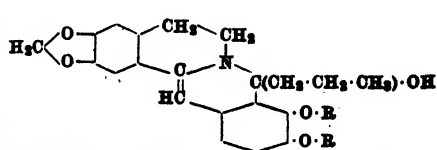
**3. 9.11.12-Triox-2.3-methylenedioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{23}H_{19}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylenedioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Äthyl-berberin  $C_{23}H_{19}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 496). — Jodid  $C_{23}H_{21}O_4N \cdot I$ . B. Beim Erwärmen von 9-Äthyl-dihydroberberin (S. 492) mit Jod und Alkohol auf dem Wasserbad (FREUND, MAYER, *B.* 40, 2610). Beim Kochen von 9-Äthyl-dihydroberberin-hydrojodid mit 2 Mol Brom in Eisessig (F., M.). Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 230° dunkel und zersetzt sich bei 248°. Verhalten gegen wäßrig-alkoholische Alkalilauge: F., M. — Nitrat  $C_{23}H_{21}O_4N \cdot NO_3$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich von 240° an. Ist in Wasser leichter löslich als das Jodid.



**4. 9.11.12-Triox-2.3-methylenedioxy-9-propyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{25}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylenedioxy-9-propyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Propyl-berberin  $C_{25}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 496). — Jodid  $C_{25}H_{23}O_4N \cdot I$ . B. Beim Kochen von 9-Propyl-dihydroberberin-hydrojodid (S. 492) mit 2 Mol Brom in Eisessig (FREUND, MAYER, *B.* 40, 2613). Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 230°, zersetzt sich bei 246°.



<sup>1)</sup> Über das als Ausgangsmaterial angewandte „Berberin“ vgl. die Anmerkung auf S. 496.

## D. Pentaoxy-Verbindungen.

**Pentaoxy-Verbindung**  $C_{24}H_{23}O_7N = HNC_{10}H_7O_5(OH)[CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$ .

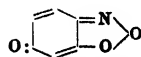
**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-*x,x*-bis-[2,2-dioxy-benzyl]-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolin**, *x,x*-Bis-[2,2-dioxy-benzyl]-hydrokotarnin  $C_{28}H_{27}O_7N = CH_2 \cdot NC_{10}H_7O_5(O \cdot CH_2)[CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$ . *B.* Aus Hydrokotarnin (S. 470) und Salicylaldehyd in rauchender Salzsäure (KERSTEN, *B.* 31, 2100). — Graue Flocken (aus salzsaurer Lösung mit Soda gefällt). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, Alkaliläugen und Alkalicarbonat-Lösungen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. —  $2C_{28}H_{27}O_7N + 2HCl + PtCl_4$ . Ziegelroter, flockiger Niederschlag.

## III. Oxo-Verbindungen.

### A. Monooxo-Verbindungen.

#### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$ .

**Oxo-Verbindung**  $C_8H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



**Verbindung**  $C_8H_9ON_2S_2 = (HO)(CH_3)_2N:C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > S$ . Als Chlorid dieser Verbindung ist vielleicht das Methylenrot (Bd. XIII, S. 74) aufzufassen.

#### 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$ .

**1. 5-Oxo-3-methyl-4-furfuryliden-isoxazolin, 3-Methyl-4-furfuryliden-isoxazolon-(5)**  $C_8H_7O_3N = \begin{smallmatrix} HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot C \cdot CH_3 \\ HC \cdot \cdot \cdot CH \quad OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Acetessigsäure-

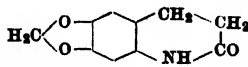
äthylester-oxim und Furfurol in Gegenwart von Eisessig (SCHIFF, BETTL, *B.* 30, 1340). — Grünlichgelb. F: 112–113°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln unter geringer Zersetzung. Die Lösung in Wasser ist gelb; löst sich in Alkohol mit roter Farbe mit grünem Reflex, in Äther mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

#### 2. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_3N$ .

**1. 6,7-Methylenedioxy-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 6,7-Methylenedioxy-hydrocarbostyryl**

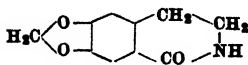
$C_{10}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des

Methylesters oder Äthylesters der  $\beta$ -[6-Nitro-3,4-methylenedioxy-phenyl]-acrylsäure (Bd. XIX, S. 279) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (PERKIN, *Soc.* 59, 158). — Kristalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 235°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin.



**2. 6,7-Methylenedioxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 6,7-Methylenedioxy-hydroisocarbstyryl, „Noroxyhydrastinin“**  $C_{10}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Beim Erhitzen von 6-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-piperonylsäure auf 181–182° (PERKIN, *Soc.* 57, 1058). Beim Kochen von Berberal (S. 504) mit 10%iger Schwefelsäure (P., *Soc.* 57, 1077). Die Verbindung mit Pseudoopiansäure (S. 504) entsteht beim Erwärmen von Berberal mit methylalkoh. Kalilauge (P., *Soc.* 57, 1075). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat bei 70° (P., *Soc.* 57, 1011, 1013). — Tafeln (aus Wasser). F: 181–182° (P., *Soc.* 57, 1013). — Sehr leicht löslich in warmem Methanol, in Chloroform und Eisessig, leicht in heißem Wasser, kochendem Benzol, Xylol oder Toluol und in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin;



unlöslich in siedender Kalilauge, leicht löslich in konz. Mineralsäuren (P., Soc. 57, 1013). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 53, 622. — Verbindung mit Pseudoopiansäure  $C_{10}H_9O_3N + C_{10}H_{10}O_6$ . B. s. S. 503. Entsteht auch aus den Komponenten in heißem Wasser (P., Soc. 57, 1080). Nadeln (aus Wasser). F: 149°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Wandelt sich bei 180° in Berberal um. Wird durch Alkalilaugen leicht zerlegt. — Verbindung mit Opiansäure  $C_{10}H_9O_3N + C_{10}H_{10}O_6$ . B. Aus den Komponenten in heißem Wasser (P., Soc. 57, 1083). Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 130—132°. Mäßig löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Benzol. Wandelt sich bei 190° in Isoberberal um. — Verbindung mit Hemipinsäure  $C_{10}H_9O_3N + C_{10}H_{10}O_6$ . B. Findet sich unter den Oxydationsprodukten des Berberins durch Kaliumpermanganat (P., Soc. 55, 77, 84; 57, 1099). Tafeln (aus Wasser). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, reichlich in heißem Wasser. Wird durch heiße Soda-Lösung in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Hemipinsäure  $2C_{10}H_9O_3N + C_{10}H_{10}O_6 + H_2O$ . B. Bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat (P., Soc. 57, 1101). Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 187—189°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Wird durch heiße Soda-Lösung in die Komponenten zerlegt.

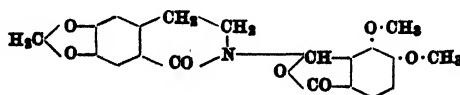
**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „Oxyhydrastinin“  $C_{11}H_{11}O_3N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO-N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus 6-[β-Chlor-äthyl]-piperonylsäure-methylester beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung auf 100—130° und Kochen des Reaktionsprodukts mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (PERKIN, Soc. 57, 1034). Neben Hydrohydrastinin (S. 464) bei kurzem Kochen von Hydrastinin (S. 465) mit 33%iger Kalilauge (FREUND, WILL, B. 20, 2401). Bei der Oxydation von Hydrastinin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (F., B. 22, 457, 1158; F., LACHMANN, B. 22, 2322). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97—98° (F., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol (F., W.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 53, 623. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Hydrastininsäure (Bd. XIX, S. 315) (F., B. 22, 1158; F., LACHMANN, B. 22, 2322; F., A. 271, 371). Reagiert nicht mit Methyljodid (F., W.). —  $C_{11}H_{11}O_3N + HCl$ . Krystalle. F: 138° (F., W.). Hygroskopisch; wird durch Wasser und Alkohol sehr leicht zerlegt. —  $C_{11}H_{11}O_3N + HBr$ . Krystalle. F: 200° (F., A. 271, 318). —  $2C_{11}H_{11}O_3N + 2HCl + AuCl_3$ . Schmilzt etwas oberhalb 100°, zersetzt sich bei ca. 150° (F., W.). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). F: 160° (F., W.). Leicht löslich in Alkohol.

**2-Äthyl-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{13}H_{13}O_3N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO-N \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 6-[β-Chlor-äthyl]-piperonylsäure-methylester mit alkoh. Äthylamin-Lösung auf 100—130° und Kochen des Reaktionsprodukts mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (PERKIN, Soc. 57, 1035). — Flüssig. In kleinen Mengen fast unzerstört destillierbar.

**2-Phenyl-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{16}H_{13}O_3N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO-N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Man erhitzt 6-[β-Chlor-äthyl]-piperonylsäure-methylester mit Anilin in Alkohol, destilliert den Alkohol ab, erhitzt den Rückstand auf 170—180° und kocht sodann mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, Soc. 57, 1036). — Prismen (aus Alkohol). F: 157°. Äußerst leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in heißem Alkohol, Benzol und Xylol, schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

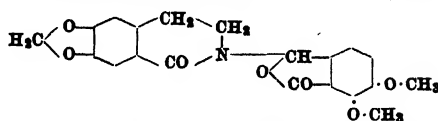
**2(P)-Acetyl-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{11}H_{11}O_4N = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO-N \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$  (?). B. Beim Kochen von 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, Soc. 57, 1016). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 128—130°.

**2-[4.5-Dimethoxy-phthalidyl-(3)]-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, Berberal  $C_{28}H_{27}O_7N$ , s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PERKIN, Soc. 55, 83). — B. Beim Erhitzen von 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Pseudoopiansäure auf 180—210° (P., Soc. 57, 1076). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat-Lösung (P., Soc. 55, 81;



57, 1062). — Tafeln (aus Alkohol); krystallisiert aus Eisessig zuweilen in eisigsäurehaltigen Prismen. F: 148—150° (P., Soc. 57, 1079). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol in der Hitze, schwer in der Kälte; schwer löslich in kochendem Wasser (P., Soc. 55, 82). Die Lösungen der nicht ganz reinen Substanz fluorescieren lebhaft (P., Soc. 55, 82). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Pseudoopiansäure; beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht zunächst die additionelle Verbindung aus diesen beiden Verbindungen (S. 504) (P., Soc. 57, 1075, 1077). Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) in verd. Alkohol im Rohr auf 130° entsteht eine Verbindung  $C_{22}H_{22}O_5N_4$  (?), die aus Isoamylalkohol in gelben Nadeln krystallisiert und bei 250° noch nicht schmilzt (P., Soc. 57, 1077). — Die Krystalle werden durch konz. Salzsäure gelb gefärbt; die alkoh. Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure gelblich und nimmt blau-grüne Fluoreszenz an; konz. Salpetersäure löst mit orangeroter, warme Schwefelsäure mit violett-schwarzer Farbe (P., Soc. 55, 83).

**2-[6.7-Dimethoxy-phthalidyl-(8)]-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Isoberberal**  $C_{20}H_{17}O_7N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Opiansäure mit 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin auf 210—215°



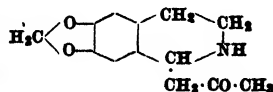
(PERKIN, Soc. 57, 1081). — Tafeln (aus Toluol). F: 185°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in siedendem Alkohol, Xylol, Toluol oder Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin. Fluoresciert in Lösung wie Berberal. — Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten.

**2-Nitroso-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{10}H_8O_4N_2$  =  $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CO-N \cdot NO \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin in verd. Salzsäure unter guter Kühlung (PERKIN, Soc. 57, 1018). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 194—195° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol. Löst sich in verdünnter warmer Natronlauge unter Übergang in 6-[β-Oxy-äthyl]-piperonylsäure (Bd. XIX, S. 297).

**6.7-Brommethylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (P)**  $C_{10}H_8O_4NBr$  =  $BrHC \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CO-NH \end{array}$  (?). B. Aus 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Bromdampf am Sonnenlicht (PERKIN, Soc. 57, 1017). — Hellgelbe, federartige Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 238—240°. Leicht löslich in Chloroform, Isoamylalkohol und siedendem Eisessig, löslich in heißem Xylol und Alkohol, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Silbernitrat in salpetersaurer Lösung scheidet schon in der Kälte Silberbromid aus.

**5 (oder 8) - Nitro-[2-methyl-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin], „Nitro-oxyhydrastinin“**  $C_{11}H_{10}O_5N_2$  =  $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(NO_2) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CO-N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Oxyhydrastinin (S. 504) mit verd. Salpetersäure (FREUND, WILL, B. 20, 2406). — Krystalle (aus Eisessig). F: 271°. Unlöslich in Salzsäure, Ammoniak und Soda-Lösung, löslich in warmer Natronlauge.

**3. 6.7-Methylendioxy-1-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{13}H_{14}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.



**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Acetyl-hydrohydrastinin, Anhydrohydrastininaceton**  $C_{14}H_{17}O_5N$  =  $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$  <sup>1)</sup>. B.

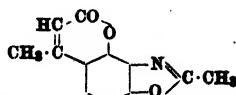
Durch Behandeln von Hydrastinin mit Aceton bei Gegenwart von Natriumcarbonat-Lösung (LIEBERMANN, KROFF, B. 37, 214). — Krystalle (aus Ligroin). F: 72°. —  $2C_{14}H_{17}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken. F: 196—198°.

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPE, ROBINSON, Soc. 108, 361; OBERLIN, Ar. 265, 276.

### 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ .

#### 2,4'-Dimethyl-[cumarino-8':7':4,5-oxazol]<sup>1)</sup>, O,N-Äthenyl-

[8-amino-4-methyl-umbelliferon]  $C_{14}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-7-acetoxy-4-methyl-cumarin (Bd. XVIII, S. 33) in Eisessig-Suspension mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 40–45° (v. FECHMANN, OBERMILLER, *B.* 34, 664, 672). Man erhitzt 8-Acetamino- oder 8-Diacetylamino-7-oxy-4-methyl-cumarin (Bd. XVIII, S. 625) über den Schmelzpunkt und destilliert sodann im Vakuum (v. P., O.). — Nadeln (aus Benzol), die sich in der Mutterlauge in schwer lösliche, sechseckige Prismen umwandeln. *F.*: 202–203°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. — Geht durch Erwärmen mit Salzsäure in 8-Acetamino-7-oxy-4-methyl-cumarin über.



### 4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$ .

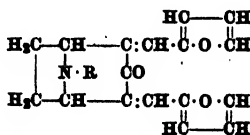
#### 1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_3N$ .

1. *5-Oxo-3-phenyl-4-furfuryliden-isoxazolin, 3-Phenyl-4-furfuryliden-isoxazolin-(5)*  $C_{14}H_9O_3N$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC} - \text{CH} \quad \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . *B.* Aus Furfurol und 3-Phenylisoxazolin-(5) in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, MEYER, *C. r.* 146, 638; *Bl.* [4] 3, 952). — Braune Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 132–133° (Zers.).

2. *5-Oxo-2-phenyl-4-furfuryliden-oxazolin, 2-Phenyl-4-furfuryliden-oxazolin-(5)*  $C_{14}H_9O_3N$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ \text{HC} - \text{CH} \quad \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . *B.* Beim Erwärmen von Furfurol und Hippursäure in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (ERLENMEYER, STADLIN, *A.* 387, 283). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 171°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Ligroin, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Furfurylidenhippursäure (Bd. XVIII, S. 409), mit alkoh. Natronlauge deren Ester, mit Ammoniak das Amid, mit Piperidin Furfurylidenhippursäurepiperidid (Bd. XX, S. 78).

#### 2. 2,4-Difurfuryliden-nortropanon-(3), 2,4-Difurfuryliden-nortropinen $C_{17}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

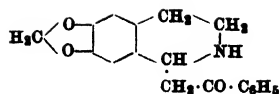
2,4-Difurfuryliden-tropanon-(3), 2,4-Difurfuryliden-tropinon  $C_{18}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = \text{CH}_3$ ). *B.* Durch Kondensation von Furfurol mit Tropinon (Bd. XXI, S. 258) unter Einw. von Natriumäthylat in absolut-ätherischer Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2715). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 138°. Sehr schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. Leicht löslich in verd. Säuren. —  $C_{18}H_{17}O_3N + \text{HCl}$ . Prismen. *F.*: 237–238° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol.



Hydroxymethylat  $C_{18}H_{21}O_4N = (\text{HO})(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{O}:(\text{CH}:\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ . — Jodid  $C_{18}H_{20}O_4N \cdot \text{I}$ . *B.* Bei Zusatz von Methyljodid zu einer Lösung von 2,4-Difurfuryliden-tropinon in Benzol (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2716). Gelbe Tafeln (aus Wasser). *F.*: 281° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, schwer in der Kälte. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Harzbildung.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

**3. 6.7-Methylendioxy-1-phenacyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

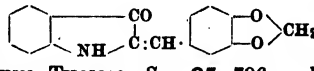


**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-phenacyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenacyl-hydrohydrastinin, Anhydrohydrastininacetophenon**  $C_{19}H_{19}O_3N$  =

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ . <sup>1)</sup> B. Aus Hydrastinin und Acetophenon in Alkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat-Lösung (LIEBERMANN, KROFF, B. 37, 215). — Prismen. F: 74°. Leicht löslich in Alkohol zu einer fluoreszierenden Lösung. —  $2C_{18}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ .

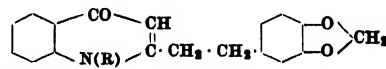
## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_3N$ .

**1. 3-Oxo-2-piperonyliden-indolin, 2-Piperonyliden-indoxyl, Piperonalindogenid<sup>1)</sup>**  $C_{16}H_{11}O_3N$ ,  s. nebenstehende Formel. B. Aus Indoxyl und Piperonal beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Luftabschluß (PERKIN, THOMAS, Soc. 95, 796; vgl. NOELTING, C. 1903 I, 34). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 223–224° (P., TH.), 221° (N.). Schwer löslich in Äther mit grüner Fluorescenz (P., TH.).

**2. 2-Oxo-3-piperonyliden-indolin, 3-Piperonyliden-oxindol, Piperonalisindogenid<sup>2)</sup>**  $C_{16}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 6–8-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Oxindol und Piperonal in Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen Piperidin pro Stunde (WAHL, BAGARD, C. r. 148, 717; Bl. [4] 5, 1037). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228–229°.

### 2. 4-Oxo-2-[3.4-methylendioxy-β-phenäthyl]-1.4-dihydro-chinolin, 2-Homopiperonyl-chinolon-(4) $C_{18}H_{15}O_3N$ , Formel I (R = H).

**1-Methyl-2-homopiperonyl-chinolon-(4), Isocusparin**  $C_{19}H_{17}O_3N$ , Formel I (R = CH<sub>3</sub>). Zur I.  Zusammensetzung und Konstitution vgl. TROEGER, BECK, Ar. 251 [1913], 281; TROEGER, MÜLLER, Ar. 252 [1914], 460; SPÄTH, BRUNNER, B. 57 [1924], 1245. — B. Aus Cusparin-jodmethylat oder -jodäthylat (S. 484) durch Einw. von Kalilauge bezw. Natronlauge (BECKURTS, Ar. 233, 418, 422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° bis 194° (BECKU., FRERICHES, Ar. 243, 481). Unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Äther, leicht löslich in heißem Benzol, heißem Alkohol, kaltem Eisessig und kaltem Chloroform (BECKU., F., Ar. 243, 481). —  $C_{18}H_{15}O_3N + HCl$  (T., M., Ar. 252, 480). Gelbe Nadeln (aus Wasser) (BECKU., Ar. 233, 419; BECKU., F., Ar. 243 482). —  $C_{19}H_{17}O_3N + HBr + H_2O$  (T., M., Ar. 252, 479). Gelbliche Blättchen (BECKU., Ar. 233, 419). —  $2C_{19}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$  (T., M., Ar. 252, 482). Rotbraune Krystalle (BECKU., F., Ar. 243, 482). —  $2C_{19}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 105°) (T., BECK, Ar. 251, 285, 288). Hellgelbe Nadeln. F: 186° (Zers.) (BECKU., F., Ar. 243, 482).

**Isocusparin-hydroxymethylat (P)  $C_{19}H_{17}O_4N$  =**

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{array} N(CH_2)_4(OH) \cdot \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} CH_3$  (?) — Jodid<sup>4)</sup>. B. Beim Erhitzen von

Isocusparin mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (BECKURTS, Ar. 233, 420). Gelbe Nadeln (aus Wasser), von intensiv bitterem Geschmack. Färbt sich am Licht dunkler. F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlustermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPE, ROBINSON, Soc. 103, 361; OBERLIN, Ar. 265, 276.

<sup>2)</sup> Zur Bezeichnung „Indogenid“ vgl. BAKYER, B. 16, 2204.

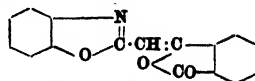
<sup>3)</sup> Zur Bezeichnung „Isoindogenid“ vgl. CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, B. 42, 835; WAHL, BAGARD, Bl. [4] 5, 1035.

<sup>4)</sup> Es erscheint möglich, daß diese Verbindung mit Cusparin-jodmethylat (S. 484) identisch ist, da quartäre N-Derivate von Pyridonen nicht bekannt sind; vgl. dazu die bei 4-Methoxy-pyridin-hydroxymethylat (Bd. XXI, S. 49) zitierte Literatur und MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. II, Teil 3 [Berlin-Leipzig 1923], S. 965 (Beilstein-Redaktion).



## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$ .

2-Phthalidylidenmethyl-benzoxazol  $C_{16}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.



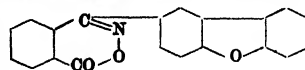
2-Phthalidylidenmethyl-benzthiazol  $C_{16}H_{13}O_2NS$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} > CO$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 46.

## 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$ .

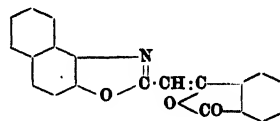
Oxo-Verbindungen  $C_{30}H_{11}O_3N$ .

1. 3-[6-Oxo-4.5-benzo-1.2-oxazinyl-(3)]-diphenylenoxyd, Anhydro-[3-( $\alpha$ -oximino-2-carboxy-benzyl)-diphenylenoxyd]  $C_{30}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-[2-Carboxy-benzoyl]-diphenylenoxyd (Bd. XVIII, S. 448), salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd in siedender wäßriger Lösung (STÜMMER, M. 28, 421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203–206°. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig und Benzol.



2. 2-Phthalidylidenmethyl-[naphtho-1'.2':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

2-Phthalidylidenmethyl-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol]<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{11}O_2NS$  =  $C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C \cdot CH : C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} > CO$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 69.



## B. Dioxo-Verbindungen.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N$ .

1. 3.5-Dioxo-1.2.4-dioxazolidin  $C_6H_5O_4N$  =  $\begin{smallmatrix} OC-NH \\ | \\ O \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix}$ .

3-Imino-5-phenylimino-1.2.4-dithiazolidin, Phenylthiuret (früher auch als Thiuret bezeichnet)  $C_6H_5N_2S_2$  =  $\begin{smallmatrix} HN:C-NH \\ | \\ S \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  bezw. desmotrope Formen. B. Bei der Oxydation von  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 404) mit Jod in Alkohol oder mit Ferrichlorid oder Wasserstoffperoxyd und Salzsäure (FROMM, A. 275, 43; BAYER & Co., D. R. P. 68697; *Frdl.* 3, 991). — Krystallwasserhaltige Krystalle (aus Wasser); gelbe, leicht verwitternde, krystallalkoholhaltige Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). F: 146° (Zers.) (B. & Co.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret (Fr.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 165° entsteht Benzthiazolonimid (S. 182) (Fr.). Liefert bei der Einw. von verd. Alkalilauge  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret, Anilin, Ammoniak, Schwefel (Fr.) und N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoff (HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 277). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret und Schwefel (Fr.; B. & Co.). Salzsäures Phenyl-thiuret gibt mit Anilin auf dem Wasserbad Thiocarbonilid, mit 2 Mol Anilin in siedender alkoholischer Lösung N-Phenyl-N'-anilinothioformyl-guanidin (Bd. XII, S. 404) (Fr., VETTER, A. 356, 180). Gibt bei der Einw. von p-Toluidin N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-aminothioformyl-guanidin (Bd. XII, S. 944) (Fr., WELLER, A. 361, 309). Bei kurzem Erhitzen mit 2 Mol Phenylhydrazin in wenig Alkohol zum Sieden erhält man N-Phenyl-N'-anilinoquanyl-thioharnstoff (Bd. XV, S. 291) und geringe Mengen einer isomeren Verbindung (Fr., V., A. 356, 192; FANTL, SILBERMANN, A. 467 [1928], 277, 284). —  $C_6H_5N_2S_2 + HCl + 3H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (Fr.). —  $C_6H_5N_2S_2 + HCl + C_6H_5 \cdot OH$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (Fr.). — Hydrobromid. F: 253° (Fr.). —  $C_6H_5N_2S_2 + HI + CH_3 \cdot OH$ . Krystalle (aus Methanol). F: 110° (Fr.). —  $C_6H_5N_2S_2 + HI + C_6H_5 \cdot OH$ . Krystalle (aus Alkohol).

<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

F: 104° (Zers.) (Fr.). Löslich in kaltem Alkohol zu 3%, in kaltem Wasser zu 0,5% (B. & Co.). — Borat. F: 144° (Fr.; B. & Co.). — Salicylat. F: 76° (Fr.; B. & Co.). — o-Kresotinat. F: 75° (Fr.; B. & Co.). — p-Phenolsulfonat. F: 215° (Fr.), 215—216° (B. & Co.).

**3-Imino-5-o-tolylimino-1.2.4-dithiasolidin, o-Tolylthiuret** („o-Methylthiuret“)  $C_8H_9N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN:C—NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von  $\omega$ -o-Tolyl-dithiobiuret mit Jod in heißer alkoholischer Lösung (FROMM, SCHNEIDER, A. 348, 171) oder mit Ferrichlorid oder Wasserstoffperoxyd in verd. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 68697; *Frdl.* 3, 991). — Hellgraue Krystalle (aus Alkohol). F: 87° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol (B. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohrauf 170° 2-Amino-4-methyl-benzthiazol (S. 193) (F., SCH.). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 135° (B. & Co.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 118° (B. & Co.). —  $C_8H_9N_2S_2 + HI + C_2H_5 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 153° (F., SCH.). — Borat. Niederschlag. F: 123°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (B. & Co.). — Salicylat. Flocken. F: ca. 90°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (B. & Co.). — o-Kresotinat. Flockiger Niederschlag. F: 101° (B. & Co.).

**3-Imino-5-p-tolylimino-1.2.4-dithiasolidin, p-Tolylthiuret** („p-Methylthiuret“)  $C_8H_9N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN:C—NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von  $\omega$ -p-Tolyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 950) mit Jod in siedendem Alkohol (FROMM, SCHNEIDER, A. 348, 168; BAYER & Co., D. R. P. 68697; *Frdl.* 3, 993), mit Ferrichlorid in siedender verdünnter Salzsäure (Fr., WELLER, A. 361, 304; B. & Co.) oder mit Wasserstoffperoxyd in verd. Salzsäure (B. & Co.). — Bläugelbe Prismen (aus Alkohol). F: 101° (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin in alkoh. Lösung Schwefel, N-Phenyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin (Bd. XII, S. 950) und N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-aminothioformyl-guanidin (Bd. XII, S. 944), mit p-Toluidin N-p-Tolyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin (Fr., W.). Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in siedendem Alkohol N-p-Tolyl-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XV, S. 278) (Fr., W.). —  $C_8H_9N_2S_2 + HCl$  (Fr., W.). Prismen. F: 200° (B. & Co.), 194° (Fr., W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (B. & Co.). —  $C_8H_9N_2S_2 + HI$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (Zers.) (B. & Co.), 221,5° (Fr., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (B. & Co.). — Salicylat. Schwer löslicher Niederschlag. F: 114° (B. & Co.). — o-Kresotinat. F: 116° (B. & Co.).

**3-Imino-5-[2.4-dimethyl-phenylimino]-1.2.4-dithiasolidin, [2.4-Dimethylphenyl]-thiuret**  $C_{10}H_{11}N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN:C—NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . B. Aus  $\omega$ -[2.4-Dimethylphenyl]-dithiobiuret (Bd. XII, S. 1122) durch Oxydation mit Jod in siedendem Alkohol (FROMM, SCHNEIDER, A. 348, 173; BAYER & Co., D. R. P. 68697; *Frdl.* 3, 993) oder mit Ferrichlorid oder Wasserstoffperoxyd in verd. Salzsäure (B. & Co.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (B. & Co.). — Hydrochlorid. Hellgelbbraune Krystalle. F: 170° (B. & Co.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $C_{10}H_{11}N_2S_2 + HI$  (F., SCH.). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 121° (B. & Co.), 146° (unscharf) (F., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser (B. & Co.). — Salicylat. Krystalle (aus Wasser). F: 83° (B. & Co.). — o-Kresotinat. Krystalle (aus Wasser). F: 87° (B. & Co.).

**3-Imino-5- $\beta$ -naphthylimino-1.2.4-dithiasolidin,  $\beta$ -Naphthylthiuret**  $C_{11}H_9N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN:C—NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C:N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$ . — Hydrochlorid  $C_{11}H_9N_2S_2 + HCl$ . B. Beim Kochen von  $\omega$ - $\beta$ -Naphthyl-dithiobiuret mit Ferrichlorid und verd. Salzsäure (FROMM, WELLER, A. 361, 347). Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: oberhalb 300°.

**3-Imino-5-[2-äthoxy-phenylimino]-1.2.4-dithiasolidin, [2-Äthoxy-phenyl]-thiuret**  $C_{10}H_{11}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN:C—NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von  $\omega$ -[2-Äthoxy-phenyl]-dithiobiuret (Bd. XIII, S. 377) mit Jod in siedendem Alkohol oder mit Ferrichlorid in siedender Salzsäure (FROMM, SCHNEIDER, A. 348, 173). — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln. F: 205°. —  $C_{10}H_{11}ON_2S_2 + HI$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°.

**3-Imino-5-[4-äthoxy-phenylimino]-1.2.4-dithiasolidin, [4-Äthoxy-phenyl]-thiuret**  $C_{10}H_{11}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN:C—NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von  $\omega$ -[4-Äthoxy-phenyl]-dithiobiuret (Bd. XIII, S. 483) mit Ferrichlorid in Salzsäure (FROMM, VETTER,

A. 356, 185). — Liefert mit Anilin in siedender alkoholischer Lösung N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-phenylguanyl-thioharnstoff (Fr., V.). Gibt bei Einw. von Phenylhydrazin N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-anilino-guanyl-thioharnstoff (bezw. Isomeres, s. Bd. XV, S. 292) und N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff (bezw. Isomeres, s. Bd. XV, S. 278) (Fr., V., A. 356, 194, 195; Fr., A. 394, 272). —  $C_{10}H_{11}ON_2S_2 + HCl + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). F: 137°.

**3-Imino-5-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2.4-dithiasolidin, [4-Dimethyl-amino-phenyl]-thiuret**  $C_{10}H_{13}N_4S_2 = \begin{array}{c} \text{HN}:\text{C}=\text{NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . B. Aus  $\omega$ -[4-Dimethylamino-phenyl]-dithiobiuret und Jod in alkoh. Lösung (FROMM, WELLER, A. 361, 348). —  $C_{10}H_{13}N_4S_2 + 2HI + C_2H_5 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 175°.

**5-Imino-3-phenylhydrazono-1.2.4-dithiasolidin, Anilinothiuret**  $C_8H_7N_4S_2 = \begin{array}{c} \text{HN}:\text{C}=\text{NH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus Phenylhydrazin und Isopersulfocyanssäure, neben anderen Produkten (FROMM, SCHNEIDER, A. 348, 182). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). F: 224—227°. Bildet kein Hydrochlorid. — Gibt beim Kochen mit Natriumplumbit Schwefelwasserstoff ab. Reduziert nicht. Bildet kein Keturet. Liefert beim Erwärmen mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-imino-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 264).

**4-Methyl-5-oxo-3-methylimino-1.2.4-dithiasolidin**  $C_6H_9ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC}-\text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ .

Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 279. — B. Das Tribromid entsteht bei der Einw. von Brom auf Methylsenföhl in Chloroform + Alkohol; man zerlegt es durch Soda-Lösung (FREUND, ASBRAND, A. 285, 166, 168). — Säulen (aus Alkohol). F: 108°. Siedet fast unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform. — Bei der Reduktion mit alkoh. Ammoniumsulfid entsteht N.N'-Dimethyl-thioharnstoff. Mit alkoh. Ammoniak entstehen N.N'-Dimethyl-thioharnstoff und Methylthioharnstoff(?). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° in Schwefelwasserstoff und Methylamin. Beim Kochen mit Anilin entsteht N.N'.N''-Triphenyl-monothiohiuret. Schwefelwasserstoff zerlegt das Tribromid unter Bildung von 4-Methyl-5-methylimino-3-thion-1.2.4-dithiazolidin (S. 512). —  $C_6H_9ON_2S_2 + 3Br$ . Orangefarbene Säulen (aus Nitrobenzol). F: 158°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Raucht an der Luft. —  $C_6H_9ON_2S_2 + HCl$ . F: 223°. —  $C_6H_9ON_2S_2 + HBr$ . B. Aus dem Tribromid und Wasser, Alkohol oder Schwefeldioxyd (Fr., A.). Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 227°. Unlöslich in Chloroform, schwer in Alkohol, löslich in Wasser. —  $C_6H_9ON_2S_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbes Krystallpulver. F: 182°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 216°.

**4-Äthyl-5-oxo-3-äthylimino-1.2.4-dithiasolidin (Äthylsenföloxyd)**  $C_8H_{11}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC}-\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 279. — B. Das Tribromid entsteht bei der Einw. von Brom auf Äthylsenföhl in Chloroform-Alkohol unter Kühlung; man führt das Tribromid durch Kochen mit Alkohol in das Hydrobromid über und zerlegt dieses durch Soda-Lösung (FREUND, BACHRACH, A. 285, 184). Man läßt Chlor auf eine äther. Lösung von Äthylsenföhl einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (SKLL, B. 6, 322). — Krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln oder Tafeln und Säulen. F: 45° (F., B.), 42° (S.). Siedet unzersetzt; flüchtig mit Wasserdampf (F., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Nitrobenzol, äußerst leicht in Chloroform (F., B.). — Bei der Reduktion mit Zink + alkoh. Salzsäure, beim Stehenlassen mit alkoh. Ammoniak wie auch beim Erwärmen mit Schwefelammonium entsteht N.N'-Di-äthyl-thioharnstoff (F., B.). Beim Kochen mit Anilin entsteht N.N'.N''-Triphenyl-monothiohiuret (F., B.). — Salze: F., B. —  $C_8H_{11}ON_2S_2 + Br_2$ . Orangerote Prismen (aus Nitrobenzol). F: 180—181° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther. —  $C_8H_{11}ON_2S_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. —  $C_8H_{11}ON_2S_2 + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. —  $C_8H_{11}ON_2S_2 + HI$ . Schuppen (aus Alkohol). F: 145°. —  $2C_8H_{11}ON_2S_2 + 2HCl + AuCl_3$ . Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 167,5°. —  $2C_8H_{11}ON_2S_2 + 2HCl + 3HgCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°.

**4-Phenyl-5-oxo-3-phenylimino-1.2.4-dithiasolidin (Phenylsenföloxyd)**  $C_{14}H_{15}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC}-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331,

279. — *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen des aus Phenylsenföf durch Einw. von Brom in Chloroform-Alkohol erhaltenen bromhaltigen Produkts vom Schmelzpunkt 192°; man zersetzt es durch anhaltendes Kochen mit Alkohol (FREUND, BACHRACH, A. 285, 196). Man löst das bei Einw. von Chlor auf Phenylsenföf in Chloroform entstandene chlorhaltige Produkt in warmem Alkohol (HELMERS, B. 20, 786). — Blaßgelbe Nadeln. F: 118° (H.), 117–118° (F., B.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (F., B.). — Liefert bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium sowie mit Zink und Salzsäure N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (F., B.). Beim Kochen mit Anilin erhält man N,N'.N''-Triphenyl-monothiohiuret (F., B.). Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 295) und andere Produkte (FROMM, HEYDER, B. 42, 3802). Zerfällt bei Einw. von alkoh. Kalilauge in N,N'-Diphenyl-harnstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff (FROMM, HEYDER, B. 42, 3802). —  $C_{14}H_{10}ON_2S_2 + HCl$ . Nadeln. F: 175° (F., B.). —  $C_{14}H_{10}ON_2S_2 + HBr$ . Nadeln. F: 203° (F., B.).

4-p-Tolyl-5-oxo-3-p-tolylimino-1,2,4-dithiasolidin (p-Tolylsenföloxyd)  

$$C_{18}H_{14}ON_2S_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
*B.* Man läßt auf p-Tolylsenföf in Chloroform Brom einwirken und zersetzt das erhaltene Bromadditionsprodukt (Blättchen aus Eisessig; zersetzt sich gegen 210° unter Aufschäumen) durch Erhitzen mit Alkohol (HELMERS, B. 20, 790). Beim Auflösen des durch Einw. von Chlor auf p-Tolylsenföf in Chloroform entstandenen chlorhaltigen Produkts in verd. Alkohol (H., B. 20, 787). — Nadeln. F: 139°.

5-Imino-3-thion-1,2,4-dithiasolidin, „Isopersulfocycansäure“ (Xanthanwasserstoff)  $C_8H_4N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN} : \text{C} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten durch Zersetzung von Rhodanwasserstoff in konz. wäßr. Lösung bei Abwesenheit eines größeren Überschusses von Mineralsäuren (WÖHLER, *Gilberts Annalen d. Physik* 69, 273; VÖLCKEL, A. 43, 76, 83; HERMES, *J. pr.* [1] 97, 468; THAN, *A. Spl.* 5, 237; KLASON, *J. pr.* [2] 35, 406; 36, 57, 58; 38, 368, 383; STOKES, CAIN, *Am. Soc.* 29, 445). Durch Einw. von 1 l 35–40%iger Salzsäure auf eine Lösung von 1 kg Ammoniumrhodanid in 650 g Wasser (KL., *J. pr.* [2] 38, 368). Durch Einw. von 100 Tln. Schwefelsäure (D: 1,44) auf 100 Tle. Kaliumrhodanid in 60 Tln. Wasser in der Kälte und Umkrystallisation des nach einigen Tagen abfiltrierten, rohen Produkts aus heißem Wasser (CHATTAWAY, STEVENS, *Soc.* 71, 607, 610). Beim Auflösen von Trithioallophanensäure in konz. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen (ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, B. 42, 2926). Zur Reinigung wird die Isopersulfocycansäure in das Bariumsalz der Persulfocycansäure (Syst. No. 4560) über und behandelt dieses mit Salzsäure (KL., *J. pr.* [2] 38, 369) oder man löst das Rohprodukt in konz. Schwefelsäure und fällt mit Wasser (HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 294). — Gelbe Prismen (aus 60%iger Essigsäure). Schmilzt bei mäßigem Erhitzen nicht (CHATTAWAY, STEVENS, *Soc.* 71, 610). Löslich in Pyridin (durch Zusatz von Wasser fällbar) (HA., WO., A. 331, 294). Löst sich in Wasser, Alkohol oder Äther etwa im Verhältnis 1:400; leichter löslich in heißer 60%iger Essigsäure (KL., *J. pr.* [2] 38, 368, 372). 1 l 89%iger Alkohol löst bei 12,5° 1,58 g, beim Kochen 12,77 g (ATKINSON, *Soc.* 32, 255). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (Vö.).

Wird von Jod nicht oxydiert (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 372). Bei Einw. von warmer Salpetersäure bilden sich Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelsäure (VÖLCKEL, A. 43, 84). Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit Phosphor, Jod und Wasser Thioharnstoff, Schwefelkohlenstoff sowie wenig Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd (CHATTAWAY, STEVENS, *Soc.* 71, 833; vgl. GLUTZ, B. 3, 343; A. 154, 40). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° Ammoniumrhodanid, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Wasserstoffpersulfid (CHA., ST., *Soc.* 71, 611). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure zum Teil in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Schwefel (Vö.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man Thioharnstoff, Rhodanwasserstoffsäure, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (CHA., ST., *Soc.* 71, 612). Liefert beim Behandeln mit Alkaliläugen zunächst unter Abspaltung von Schwefel die Salze der N-Cyan-dithiocarbamidsäure (Bd. III, S. 216), sodann beim Erwärmen unter Aufnahme des Schwefels die Salze der Persulfocycansäure (Syst. No. 4560) (FLEISCHER, A. 179, 204; KL., *J. pr.* [2] 38, 366, 373; HA., WO., A. 331, 266, 283, 290; ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, B. 42, 2923). Auch bei der Umsetzung mit Schwermetallsalzen entstehen Salze der N-Cyan-dithiocarbamidsäure und Schwefel (HA., WO., A. 331, 295; vgl. dazu Vö.; ATKINSON, *Soc.* 32, 254; 37, 226). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge in der Kälte das Kaliumsalz der Trithioallophanensäure (Bd. III, S. 217) (RO., LB., GB.; vgl. KL., *J. pr.* [2] 38, 378). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Äthylbromid die Verbindungen  $C_8H_4N_2S_2$  und  $C_8H_6N_2S_2$  (S. 512) (PARENTI, G. 20, 179).

Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man Acetylisopersulfocycansäure (DE CLERMONT, *Bl.* [2] 25, 525). Geht beim Eindampfen mit Kaliumcyanid-Lösung in Kaliumrhodanid über (STEINER, *B.* 15, 1603). Liefert mit 2 Tln. Anilin auf dem Wasserbad  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 404) und wenig Thiocarbanilid; letzteres wird Hauptprodukt bei der Einw. von 4 Tln. Anilin (FROMM, *A.* 275, 34; vgl. GLUTZ, *A.* 154, 44). Beim Erwärmen mit Methylanilin auf 110° entsteht  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 421) (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1099); Äthylanilin liefert  $\omega$ -Äthyl- $\omega$ -phenyl-dithiobiuret (FROMM, BAUMHAUER, *A.* 361, 319). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin erhält man 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid (Bd. XIII, S. 538) (TURSINI, *B.* 17, 586). Beim Erhitzen mit p-Toluidin auf dem Wasserbad entsteht  $\omega$ -p-Tolyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 950) (TURSINI, *B.* 17, 585; FR., SCHNEIDER, *A.* 348, 167); o-Phenetidin liefert  $\omega$ -[2-Äthoxy-phenyl]-dithiobiuret (Bd. XIII, S. 377) (FR., SCH., *A.* 348, 173). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen 1-Phenyl-3-amino-5-thion-1,2,4-triazolidin (Bd. XXVI, S. 211), 1-Phenyl-3,5-dithion-1,2,4-triazolidin (Bd. XXVI, S. 218) und Anilinothiuret (S. 510) (FR., SCH., *A.* 348, 174—193).

Verbindung  $C_4H_4N_2S_4$ . B. Entsteht neben der Verbindung  $C_6H_4N_2S_4$  (s. u.) bei 5-stdg. Kochen von Isopersulfocycansäure mit 1 Mol Äthylbromid, 2 Mol Kaliumhydroxyd und Alkohol; man verdampft die filtrierte Lösung zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus, wobei sich nur die Verbindung  $C_4H_4N_2S_4$  löst (PARENTI, *G.* 20, 179). — Prismen (aus Wasser). F: 149—150°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Ferri-chlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Kaliumrhodanid.

Verbindung  $C_4H_4N_2S_4$ . B. s. o. die Verbindung  $C_6H_4N_2S_4$ . — Krystalle. F: 137—140° (PARENTI, *G.* 20, 179). Unlöslich in Wasser.

**5-Acetimino-3-thion-1,2,4-dithiazolidin**, „Acetylisopersulfocycansäure“ (Acetyl-xanthanwasserstoff)  $C_4H_4ON_2S_4 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot N : C - NH \\ | \quad \quad \quad | \\ S \cdot S \cdot CS \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. HANTZSCH,

WOLFEKAMP, *A.* 331, 276. — B. Beim Erwärmen von trockenem Ammoniumrhodanid mit Eisessig oder Acetanhydrid auf höchstens 80° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 902). Beim Kochen von Isopersulfocycansäure mit Acetanhydrid (DE CLERMONT, *Bl.* [2] 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,08 Tle., bei 100° 0,41 Tle. Substanz (DE CL.); leichter löslich in Alkohol und Äther (N., L.; DE CL.). Die Lösungen reagieren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge (N., L.; vgl. dazu H., W., *A.* 331, 296). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit Eisenfeile und Essigsäure Thioharnstoff (N., L.). Gibt mit verd. Ammoniak ein Ammoniumsalz, wird dagegen von Kalilauge zersetzt unter Abscheidung von Schwefel und Bildung des Kaliumsalzes der N-Cyan-dithiocarbamidsäure (H., W., *A.* 331, 295). Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 120° entstehen Ammoniumacetat, Ammoniumsulfid und Ammoniumrhodanid (DE CL.).

**4-Methyl-5-methylimino-3-thion-1,2,4-dithiazolidin**  $C_4H_6N_2S_4 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot N : C - N \cdot CH_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ S \cdot S \cdot CS \end{array}$$
 B. Aus N-Methyl-dithiocarbamidsäure (Bd. IV, S. 72) in alkoholisch-wäß-

riger Lösung und Brom in Chloroform (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 175). Aus N,N'-Dimethyl-thiuramdisulfid (Bd. IV, S. 72) und Brom in Chloroform (F., A.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Tribromids des 4-Methyl-5-oxo-3-methylimino-1,2,4-dithiazolidins (S. 510) (F., A.). Aus 2,4-Dimethyl-3,5-dithion-1,2,4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure oder beim Lösen in konz. Schwefelsäure (F., A.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 86°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Addiert 3 Atome Brom. Geht beim Erhitzen sowie beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak in 2,4-Dimethyl-3,5-dithion-1,2,4-thiodiazolidin über. Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,16) Methylamin. Bei der Reduktion mit Zink und alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure entsteht N,N'-Dimethyl-thioharnstoff. —  $C_4H_6N_2S_4 + Br_2$ . Dunkelorange. Leicht zersetzlich. —  $C_4H_6N_2S_4 + HCl$ . Gelbe Krystalle. F: 227°. —  $C_4H_6N_2S_4 + HBr$ . Gelbe Krystalle. F: 248°. —  $C_4H_6N_2S_4 + HNO_3$ . Grünlichgelbe Nadeln. F: 130—132° (Zers.). —  $C_4H_6N_2S_4 + H_2SO_4$ . Säulen. F: 221°.

**4-Äthyl-5-äthylimino-3-thion-1,2,4-dithiazolidin**  $C_6H_{10}N_2S_4 =$   

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot N : C - N \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ S \cdot S \cdot CS \end{array}$$
 B. Aus N-Äthyl-dithiocarbamidsäure (Bd. IV, S. 119) in wäßrig-

alkoholischer Lösung und Brom in Chloroform (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 192). Bei der Einw. von Brom auf eine Lösung von Äthylsenfö in Ligroin (F., A.). Aus N,N'-Diäthyl-thiuramdisulfid (Bd. IV, S. 193) und Brom in Chloroform (F., A.). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 29,5°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig

und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium entsteht N,N'-Diäthyl-thioharnstoff. Zerfällt bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure bei 150—160° in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Äthylamin. —  $C_6H_{10}N_2S_2 + HCl$ . Gelbe Nadelchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 175°. Wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt. —  $C_6H_{10}N_2S_2 + HBr$ . Gelbe Säulen (aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 207°. Beständiger als das Hydrochlorid. —  $C_6H_{10}N_2S_2 + HNO_3$ . Gelbe Nadelchen. F: 70—72°. —  $C_6H_{10}N_2S_2 + H_2SO_4$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178°.

#### 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-dithiazolidin (Phenylsenfölsulfid)

$C_{14}H_{10}N_2S_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N : C - N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ S \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und

Schwefelkohlenstoff mit Jod oder Kaliumpersulfat (v. BRAUN, B. 25, 825). Beim Kochen des aus Phenylsenföl und Brom in Chloroform erhaltenen orangeroten Reaktionsprodukts mit Alkohol oder Essigsäure (PROSKAUER, SELL, B. 9, 1262). Aus Phenylsenföl bei allmählicher Einw. von Chlorsulfonsäure in der Wärme, neben der Verbindung  $C_7H_7O_4NS_2$  (Bd. XII, S. 459) (PAWLEWSKI, B. 22, 2200) oder beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (FRIEDMANN, GATTERMANN, B. 25, 3525; G., J. pr. [2] 59, 575). Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Thiophosgen in Benzol, neben N,N'-Diphenyl-S-N-thiocarbonyl-isothioharnstoff (S. 232) und N,N'-Triphenyl-guanidin (FREUND, WOLF, B. 25, 1463). Aus dem Ammoniumsalz der Phenyl-dithiocarbaminsäure (Bd. XII, S. 415) bei Einw. von Brom in Ligroin und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (FREUND, BACHRACH, A. 285, 200) oder in geringer Menge bei Einw. von alkoh. Jod-Lösung (LOSANITSCH, B. 24, 3023; FREUND, BA.). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Eisessig). F: 156° (FREUND, W.), 154° (FRIED., G.), 152° (PR., S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (PR., S.), löslich in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und warmem Eisessig; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (FREUND, W.). — Bei Einw. von alkoh. Schwefelammonium-Lösung erhält man N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (FREUND, BA.). Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge erhält man Phenylsenföl, Anilin, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff (FREUND, W.), bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge das Phenylthiourethan vom Schmelzpunkt 68—72° (Bd. XII, S. 386) (FREUND, BA.). Wird von konz. Bromwasserstoffsäure oder alkoh. Salzsäure (FREUND, BA.) sowie durch Kochen mit Acetanhydrid oder Anilin (FREUND, W.) nicht angegriffen.

#### 4-p-Tolyl-5-p-tolylimino-3-thion-1.2.4-dithiazolidin (p-Tolylsenfölsulfid)

$C_{16}H_{14}N_2S_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C - N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ S \cdot S \cdot CS \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WOLFE-

KAMP, A. 331, 279. — B. Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (FRIEDMANN, GATTERMANN, B. 25, 3527; G., J. pr. [2] 59, 577). — Gelbe Krystalle (aus Aceton), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 175—176° (F., G.), 183—184° (G.).

### 2. Dioxo-Verbindung $C_6H_7O_4N = H_2C < \begin{array}{c} CH_2 \cdot O \cdot CO \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \end{array} > NH$ .

N<sup>b</sup>-Phenyl-S<sup>1</sup>S<sup>2</sup>-trimethylen-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, Am. 30, 171)  $C_{11}H_{13}N_3S_2 = H_2C < \begin{array}{c} CH_3 \cdot S \cdot C(:NH) \\ CH_3 \cdot S \cdot C(:NH) \end{array} > N \cdot C_6H_5$ . B. Durch 24-stdg. Erwärmen von 5 g Trimethylendirhodanid und 3 g Anilin auf dem Wasserbad (WHEELER, MERRIAM, Am. Soc. 24, 446). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 173° (sintert bei 168°).

### 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$ .

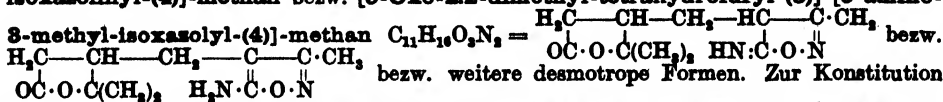
Verbindung  $C_6H_7O_4N = OC < \begin{array}{c} CH_3 - O \\ O : N : C(CH_3) \end{array} > CO(?)$ , s. Bd. XVII, S. 413.

### 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ .

[5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-methan  $C_{11}H_{15}O_4N = \begin{array}{c} H_3C - CH - CH_2 - HC - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \quad OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw. desmotrope Formen.

a) **Rechtsdrehende Form.** B. Aus linksdrehender  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-buttersäure (S. 340), ihrem Lactam (Syst. No. 4547) oder aus der rechtsdrehenden Form des [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-imino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 989, 1919, 1921). — Rechtwinklige Tafeln (aus Chloroform + Benzol). Die Krystalle sind krystallwasserhaltig und geben das Wasser nur schwer ab (L., W., Soc. 91, 1921). F: 70° bis 72° (L., W., Soc. 91, 989). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff (L., W., Soc. 91, 989).  $[\alpha]_D^{25} = +37,6^\circ$  (Alkohol; c = 3) (L., W., Soc. 91, 989). — Neutralisiert beim Kochen 2 Mol NaOH (L., W., Soc. 91, 990). Zersetzt Carbonate (L., W., Soc. 91, 990). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung, aber nicht Fehlingsche Lösung; Kaliumpermanganat-Lösung wird sofort entfärbt (L., W., Soc. 91, 990). Beim Kochen mit Ferrochlorid und Natronlauge erhält man rechtsdrehendes Methoäthylheptanonolid (Bd. XVII, S. 428) und Ammoniak (L., W., Soc. 91, 1924). Ferrichlorid färbt die wäßr. Lösung vorübergehend dunkelblau (L., W., Soc. 91, 990). Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[4-brom-5-oxo-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan (s. u.) (L., W., Soc. 91, 1923). Gibt nach L., W., Soc. 91, 990 beim Kochen mit konz. Salzsäure 2,3,6-Trimethyl-benzoesäure.

**Rechtsdrehendes [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-imino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan** bzw. [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-amino-



vgl. LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 1921. — B. Aus linksdrehender  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-buttersäure (S. 340) oder ihrem Lactam (Syst. No. 4547) bei Einw. von konz. Salzsäure (L., W., Soc. 91, 985, 987). — Nadeln (aus Wasser). F: 122—123° (L., W., Soc. 91, 986). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Äther und Benzol (L., W., Soc. 91, 985).  $[\alpha]_D^{25} = +6,6^\circ$  (Alkohol; c = 4) (L., W., Soc. 91, 986). — Entfärbt Brom-Lösung und Kaliumpermanganat-Lösung; sehr beständig gegen Natronlauge (L., W., Soc. 91, 986). Spaltet beim Erwärmen mit alkal. Ferrosalz-Lösung Ammoniak ab (L., W., Soc. 91, 986). Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$  (s. u.) (L., W., Soc. 91, 987). Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-oxo-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan, rechtsdrehendes Methoäthylheptanonolid (Bd. XVII, S. 428) und Hydroxylamin (L., W., Soc. 91, 1925). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-benzal-amino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan (L., W., Soc. 91, 1926). —  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4 + \text{HCl}$ . Nadeln (L., W., Soc. 91, 986).

**Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$ .** B. Aus der vorangehenden Verbindung und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 987). — Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich in Natronlauge mit tiefgelber Farbe, durch Säuren wieder fällbar; löslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. Gibt intensive Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure und Phenol oder konz. Salzsäure und  $\beta$ -Naphthol. Bei langem Aufbewahren der Lösung in konz. Salzsäure entsteht die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$ .

**Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$ .** B. Aus der Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$  bei langem Aufbewahren der Lösung in konz. Salzsäure (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 988). — Krystalle (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol, in Eisessig und siedendem Wasser mit gelber Farbe; die Lösung in siedendem Benzol ist farblos. Die Lösung in wäßr. Alkalilauge ist gelb und wird beim Ansäuern farblos.

**Rechtsdrehendes [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-methylimino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4 =$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$

bzw. desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-methylimino-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-buttersäure (S. 341) (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 992). — Krystalle (aus Wasser). F: 129—130°.  $[\alpha]_D^{25} = +7,1^\circ$  (Alkohol; c = 2,6). — Verdünnte Säuren spalten beim Erwärmen in [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-oxo-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan und Methylamin.

**[5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[4-brom-5-oxo-3-methyl-isoxazolanyl-(4)]-methan**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NBr} =$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$

B. Bei der Einw.



von Brom auf rechtsdrehendes [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-oxo-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-methan in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 1923). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (Zers.). Unlöslich in Alkaliläugen.

b) *Derivat der inaktiven Form.*

[5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-imino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-methan bzw. [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-amino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-methan  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C-CH-CH_2-CH-C-CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \quad HN : C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} H_2C-CH-CH_2-C-C-CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \quad H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 1922. — B. Neben der rechtsdrehenden Form bei der Einw. von Salzsäure auf das Lactam der  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-buttersäure (Syst. No. 4547) (L., W., Soc. 91, 1927). — Krystalle (aus Wasser). F: 157—158°; leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol oder Äther, unlöslich in Petroläther (L., W., Soc. 91, 1927). — Liefert bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure inakt. Methoäthyl-heptanonolid (Bd. XVII, S. 429) (L., W., Soc. 91, 1926).

#### 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ .

1. 2,4-Dioxo-5-furfuryliden-oxazolidin  $C_8H_6O_4N = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-NH \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot O \cdot CO \end{array}$

4-Oxo-2-thion-5-furfuryliden-thiazolidin, 5-Furfuryliden-rhodanin  $C_8H_6O_4NS_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-NH \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Aus Rhodanin (S. 242) und Furfurol in siedendem Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1201) oder durch Kondensation mit Natronlauge in alkoh. Lösung (BARGELLINI, R. A. L. [5] 15 I, 43; G. 36 II, 141). — Gelbe oder braune Nadeln (aus Alkohol). Sintert und zersetzt sich nach A., Z. bei 204°, beginnt nach B. bei 220° unter Zersetzung zu schmelzen und ist bei 230° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton, Äther und Chloroform, schwer in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (A., Z.; B.).

3-Phenyl-5-furfuryliden-rhodanin  $C_{14}H_{10}O_4NS_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Aus Furfurol und N-Phenyl-rhodanin beim Erhitzen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, M. 26, 1201). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

3-o-Tolyl-5-furfuryliden-rhodanin  $C_{15}H_{11}O_4NS_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen N-o-Tolyl-rhodanin und Furfurol in Eisessig (STUCHETZ, M. 26, 1212). — Braune Nadeln mit blauem Glanz (aus Alkohol). F: 144°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Äther und Aceton.

3-p-Tolyl-5-furfuryliden-rhodanin  $C_{15}H_{11}O_4NS_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Aus N-p-Tolyl-rhodanin und Furfurol in siedendem Eisessig (STUCHETZ, M. 26, 1215). — Grüngelbes, krystallinisches Pulver. F: 186°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

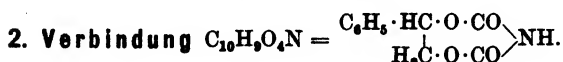
3- $\beta$ -Naphthyl-5-furfuryliden-rhodanin  $C_{18}H_{11}O_4NS_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Aus N- $\beta$ -Naphthyl-rhodanin oder aus  $\beta$ -Naphthyl-dithiocarbamidsäure-carbäthoxymethyl-ester (Bd. XII, S. 1296) und Furfurol in siedendem Eisessig (WAGNER, M. 27, 1241). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol und Äther.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-5-furfuryliden-rhodanin  $C_{18}H_{15}O_4NS_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-rhodanin und Furfurol in siedendem Eisessig (WAGNER, M. 27, 1244). — Gelbe Nadeln. F: 197°.

3-Anilino-5-furfuryliden-rhodanin  $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2 = \begin{array}{c} HC-CH \quad OC-N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot S \cdot CS \end{array}$ . B. Aus N-Anilino-rhodanin und Furfurol beim Erhitzen in Eisessig (ANDREASCH, M. 27,



1217). — Bernsteinengelbe Nadeln mit blauem Glanz (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in warmen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, sehr leicht löslich in kaltem Aceton.

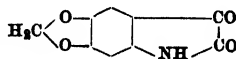


Nb. **Phenyl-S<sup>1</sup>S<sup>2</sup>-[phenyläthylen]-isodithiobiuret**  $C_{18}H_{15}N_3S_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot C(:NH) \rangle N \cdot C_6H_5$  (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171). —  
 B. Beim Erwärmen von Phenyläthylendirhodanid (Bd. VI, S. 908) mit Anilin auf dem Wasserbad (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 446). — Platten (aus Alkohol + Äther). F: 205°.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$ .

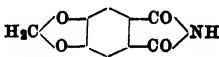
**Dioxo-Verbindungen  $C_9H_5O_4N$ .**

1. **5,6-Methylenedioxy-2,3-dioxo-indolin, 5,6-Methylenedioxy-isatin**  $C_9H_5O_4N$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von 5,6,5',6'-Bis-methylenedioxy-indigo (Syst. No. 4669) mit verd. Salpetersäure (HERZ, *B.* **38**, 2857). — Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 280° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Wasser und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.



Methylenedioxyindophenin  $C_{10}H_5O_4N_2S_2$  (zur Konstitution des Indophenins vgl. Bd. XXI, S. 438). — B. Aus 5,6-Methylenedioxy-isatin, Thiophen und Schwefelsäure (HERZ, *B.* **38**, 2858). — Blauer Niederschlag.

2. **5,6-Methylenedioxy-1,3-dioxo-isoindolin, [4,5-Methylenedioxy-phthalsäure]-imid, Hydrastsäureimid, Hydrastimid**  $C_9H_5O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Hydrastsäure (Bd. XIX, S. 286) (FREUND, *A.* **271**, 381). — Tafeln (aus Eisessig). F: 275—277°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform und Wasser. Die Lösungen fluorescieren schwach.



[4,5-Methylenedioxy-phthalsäure]-methylimid, **Hydrastsäure-methylimid**  $C_{10}H_7O_4N = H_3C \langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \rangle C_6H_4 \langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \rangle N \cdot CH_3$ . B. Aus Hydrastininsäure (Bd. XIX, S. 315) beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder Chromsäure-Lösung (FREUND, *B.* **22**, 1160; F., LACHMANN, *B.* **22**, 2323; F., *A.* **271**, 373). — Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228° (F.). Unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (F.).

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ .

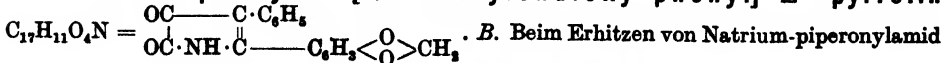
3-Methyl-4-phthalidyliden-isoxazon-(5)  $C_{11}H_7O_4N =$



Hydroxylamin-hydrochlorid in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Anilin (BÜLOW, *B.* **38**, 1913). — Nadeln (aus Eisessig oder wenig Benzol + Ligroin). F: 203°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin; unlöslich in Kalilauge.

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$ .

4,5-Dioxo-3-phenyl-2-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-Δ<sup>1</sup>-pyrrolin



(Bd. XIX, S. 270) mit Phenylpropionsäure-äthylester (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1608). — Schwarze Tafeln (aus Alkohol). F: 237—238°. Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol.

**5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-pyrrolin**  
 $C_{28}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$   
 $OC \cdot NH \cdot C \text{---} C_6H_5 < \underset{\text{O}}{\text{O}} > CH_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus

der vorhergehenden Verbindung und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1609). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 250–251° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol.

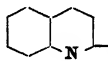
## 8. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-25} O_4 N$ .

**2-Phenyl-4-phthalidyliden-oxazolone-(5)**  $C_{17}H_9O_4N =$

$C_6H_5 < \underset{\text{CO}}{\text{C}} = \underset{\text{O}}{\text{C}} \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. ERLÉNMEYER, *B.* **33**, 2039; *A.* **337**,

267. — *B.* Bei kurzem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (*E.*, *A.* **275**, 1). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Erweicht und bräunt sich bei 240°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Wärme ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol und Phenol.

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-35} O_4 N$ .

**1. Di-[phthalidyl-(3)]-[chinolyl-(2)]-methan**,   
 $\omega\omega$ -Di-[phthalidyl-(3)]-chinaldin  $C_{28}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben  $\omega$ -[Phthalidyl-(3)]-chinaldin beim Erhitzen von Phthalaldehydsäure mit Chinaldin in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (NENCKI, *B.* **29**, 189). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 192°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol, unlöslich in Äther und in verd. Säuren.

**2. Di-[phthalidyl-(3)]-[6.8-dimethyl-chinolyl-(2)]-methan**  $C_{28}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6.8-Dimethyl-2-[phthalidyl-(3)-methyl]-chinolin (*S.* **227**) aus Phthalaldehydsäure und 2.6.8-Trimethyl-chinolin beim Erwärmen in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (NENCKI, *B.* **29**, 190). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 224°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas löslich in Benzol.

## C. Trioxo-Verbindungen.

Verbindung  $C_{12}H_{15}O_5N = \begin{matrix} (CH_3)_2C-O-C(CH_3)_2-OC \\ OC-O-C(CH_3)_2-OC \end{matrix} > NH (?)$  s. bei  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-nitril, Bd. III, S. 316.

## D. Tetraoxo-Verbindungen.

**0.0-Phthalyl-d-tartrimid**  $C_{13}H_7O_6N = C_6H_4 < \underset{\text{CO} \cdot O \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}}{\text{CO} \cdot O \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}} > NH$ .

**N-Methyl-O.O-phthalyl-d-tartrimid**  $C_{13}H_9O_6N = C_6H_4 < \underset{\text{CO} \cdot O \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}}{\text{CO} \cdot O \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}} > N \cdot CH_3$ .

*B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-d-tartrimid (Bd. XXI, S. 623) mit Phthalylchlorid auf 100° (KLING, *B.* **30**, 3041). — Flockiger Niederschlag (aus Aceton + Äther). *F.*: 180° (Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Aceton und Essigester.

## E. Oxy-oxo-Verbindungen.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ .

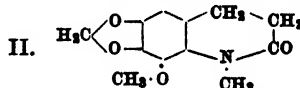
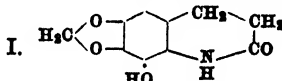
[5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-oxy-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-methan  $C_{11}H_{15}O_4N = \begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3-C-C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \quad HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit [5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-oxo-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-methan, S. 513.

#### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ .

##### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_4N$ .

1. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-hydrocarbostyryl  $C_{10}H_9O_4N$ , Formel I.

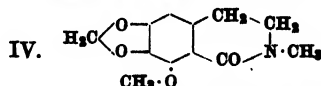
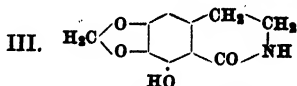
1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-hydrocarbostyryl, „Oxyisokotarnin“  $C_{11}H_{13}O_4N$ , Formel II. B. Bei der Reduktion von 1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-



chinolon-(2) (S. 519) mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (SALWAY, Soc. 95, 1219). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in heißem Wasser. Schwache Base.

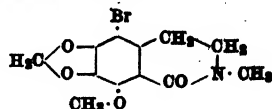
2. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-hydroisocarbostyryl  $C_{10}H_9O_4N$ , Formel III.

2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-hydroisocarbostyryl, „Oxykotarnin“  $C_{11}H_{13}O_4N$ , Formel IV. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt



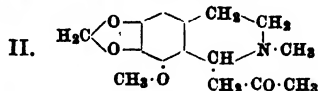
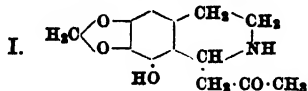
(WULFF, C. 1900 I, 1030; FREUND, W., B. 35, 1738). — B. Neben saurem kotarnsaurem Kalium (Bd. XIX, S. 304), Kotarnsäure-methylimid (S. 520) und anderen Produkten bei der Oxydation von Kotarnin (S. 475) mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von etwas Alkali (W.; Fr., W.). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 60–70°, wasserfrei bei 108° (W.; Fr., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Wasser und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin (Fr., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (W.). Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Oxykotarnin gibt mit Alkali einen Niederschlag (Fr., W.). — Gibt bei der Einw. von Bromwasser Bromoxykotarnin (s. u.) (W.; Fr., W.). — Chloraurat. Gelbe Krystalle. F: 160° (W.; Fr., W.). —  $2C_{11}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$  (Fr., W.). Orangefarbene Tafeln. F: 179–180° (Zers.) (W.; Fr., W.). Sehr schwer löslich (W.).

2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Bromoxykotarnin“  $C_{11}H_{13}O_4NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Oxykotarnin (s. o.) beim Behandeln mit Bromwasser (WULFF, C. 1900 I, 1030; FREUND, W., B. 35, 1738). — Nadeln. F: 125–126° (W.; Fr., W.). Sehr schwer löslich in Wasser (Fr., W.).



**2. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-acetonyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{15}H_{19}O_4N$ , Formel I.

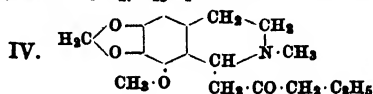
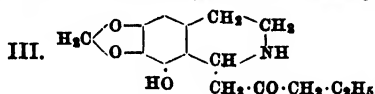
**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-acetonyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, 1-Acetonyl-hydrokotarnin, Anhydrokotarninacetone  $C_{15}H_{19}O_4N$ , Formel II<sup>1)</sup>.



So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103 [1913], 361. — B. Aus Kotarnin (S. 475) und Aceton in Gegenwart von konz. Soda-Lösung (LIEBERMANN, KROFF, *B.* 37, 212). — Prismen (aus wäßr. Aceton). F: ca. 83° (L., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol; unlöslich in überschüssiger Soda-Lösung, leicht löslich in verd. Salzsäure (L., K.). — Gibt bei der Einw. von Methyljodid Anhydro-[methylkotarnin-aceton]-jodmethylat<sup>2)</sup> (Bd. XIX, S. 354) (L., K.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge erhält man Anhydro-[benzoylkotarnin-aceton]<sup>3)</sup> (Bd. XIX, S. 355) (K., *B.* 37, 2750). —  $C_{15}H_{19}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 171° (Zers.) (L., K.). —  $2C_{15}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber Niederschlag (L., K.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**3. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-[β-oxo-n-amy]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{15}H_{19}O_4N$ , Formel III.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-[β-oxo-n-amy]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, Anhydro-[kotarnin-methylpropylketon]  $C_{17}H_{23}O_4N$ , Formel IV. Zu dieser

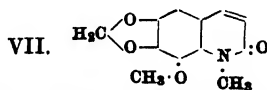
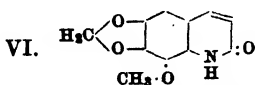
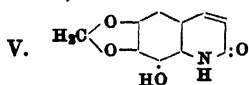


Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103, 361. — B. Aus Kotarnin (S. 475) und Methylpropylketon bei gelindem Erwärmen mit Soda-Lösung (LIEBERMANN, KROFF, *B.* 37, 214). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 86° und 92° (L., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol (L., K.). —  $2C_{17}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken (L., K.).

**c) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-18} O_4 N$ .**

**8-Oxy-6.7-methylenedioxy-chinolon-(2), 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl**  $C_{10}H_7O_4N$ , Formel V.

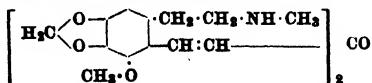
**8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolon-(2) (8-Methoxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl)**  $C_{11}H_9O_4N$ , Formel VI, ist desmotrop mit 2-Oxy-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolin, S. 486.



**1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolon-(2), 1-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-carbostyryl**  $C_{12}H_{11}O_4N$ , Formel VII. B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-chinolin (S. 486) mit überschüssigem Methyljodid und Natrium-methylat-Lösung (SALWAY, *Soc.* 95, 1218). Entsteht auch beim Erhitzen von 2.8-Dimethoxy-6.7-methylenedioxy-chinolin (S. 486) mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 120° (S.A.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol erhält man eine bei 280° schmelzende Verbindung (schwer löslich in heißem Alkohol) und Oxyisokotarnin (S. 518).

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist nach DRY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* 12, 430; C. 1935 II, 3921 Bis-[6-methoxy-4.5-methylenedioxy-2-(β-methylamino-äthyl)-benzal]-aceton, s. nebenstehende Formel.

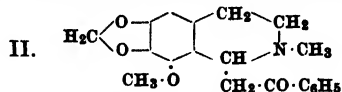
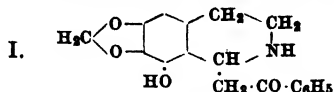
<sup>2)</sup> Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DRY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* 12, 430; C. 1935 II, 3921.



d) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-19} O_4 N$ .

**8-Oxy-6,7-methylenedioxy-1-phenacyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18} H_{17} O_4 N$ , Formel I.

**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-phenacyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenacyl-hydrokotarnin, Anhydrokotarninacetophenon**  $C_{20} H_{21} O_4 N$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Hand-



buchs [1. I. 1910] HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103, 361; DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* 12, 421; C. 1935 II, 3920. — B. Aus äquimolekularen Mengen von Kotarnin und Acetophenon in wäbrig-alkoholischer Soda-Lösung (LIEBERMANN, KROFF, *B.* 37, 215). — Prismen (aus Alkohol). F: 126° (L., Kr.). Leicht löslich in Benzol (L., Kr.). Löst sich in 4–5 Tln. heißem Alkohol (L., Kr.). — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid in kaltem Methanol Anhydro-[methylkotarnin-acetophenon]-jodmethylat (Bd. XIX, S. 355) (Kr., *B.* 27, 2748). Bei Einw. von Methyljodid ohne Kühlung erhält man das nachfolgend beschriebene Jodmethylat (Kr.). —  $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken (L., Kr.).

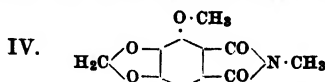
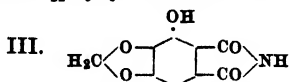
**Hyoxymethylat**  $C_{21}H_{25}O_5N = H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\text{C}}}>C_6H(O \cdot CH_3)<\overset{CH_2}{\underset{CH(CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5)}{\text{C}}}>N(CH_3)_2 \cdot OH^1$ . — Jodid  $C_{21}H_{25}O_4N \cdot I$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf Anhydrokotarninacetophenon unter Erwärmung (KROFF, *B.* 37, 2749). Nadeln. F: 171°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Behandeln der wäbr. Lösung mit Natriumcarbonat Anhydro-[methylkotarnin-acetophenon] (Bd. XIX, S. 355).

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-13} O_5 N$ .

**1. [3-Oxy-4,5-methylenedioxy-phthalsäure]-imid, Kotarnsäure-imid**  $C_9H_5O_5N$ , Formel III.

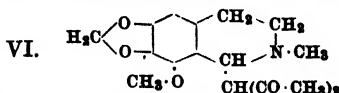
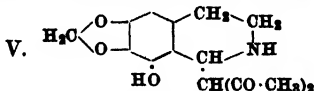
**[3-Methoxy-4,5-methylenedioxy-phthalsäure]-methylimid, Kotarnsäure-methylimid**  $C_{11}H_7O_5N$ , Formel IV. B. Neben saurem kotarnsaurem Kalium (Bd. XIX,



S. 304), Oxykotarnin (S. 518) und anderen Produkten bei der Oxydation von Kotarnin (S. 475) mit wäbr. Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von etwas Alkali (WULFF, *C.* 1900 I, 1029; FREUND, *W.*, *B.* 85, 1739). — Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert bei 190–195° und schmilzt bei 205–206° (W.; FR., W.). Sehr schwer löslich in Wasser (FR., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkali Kotarnsäure und Methylamin (W.; FR., W.).

**2. 8-Oxy-6,7-methylenedioxy-1-diacetylmethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18}H_{17}O_5N$ , Formel V.

**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-diacetylmethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, 1-Diacetylmethyl-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-acetylaceton]**



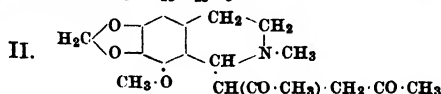
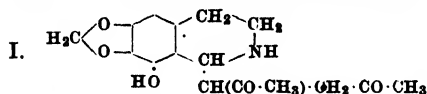
$C_{17}H_{21}O_5N$ , Formel VI. Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103, 361. — B. Bei kurzem Erwärmen

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103, 363, 371.

äquimolekularer Mengen von Kotarnin (S. 475) und Acetylaceton in Alkohol mit etwas konz. Soda-Lösung (KROPP, B. 37, 2745). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 98—99° (K.). —  $C_{17}H_{21}O_5N + HCl$ . Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther) (K.). —  $2C_{17}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (K.). Löslich in warmem Wasser.

### 3. 8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1-[ $\gamma$ -oxo- $\alpha$ -acetyl-butyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{16}H_{19}O_5N$ , Formel I.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1-[ $\gamma$ -oxo- $\alpha$ -acetyl-butyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-acetonylaceton]  $C_{18}H_{23}O_5N$ , Formel II. Zur**



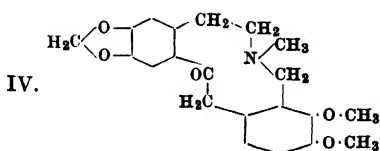
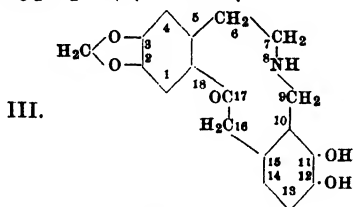
Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HOPE, ROBINSON, Soc. 103, 361. — B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Kotarnin (S. 475) und Acetonylaceton in Alkohol mit etwas konz. Soda-Lösung auf dem Wasserbad (KROPP, B. 37, 2746). — Krystallpulver (aus Äther). F: 147° bis 149°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. —  $C_{18}H_{23}O_5N + HCl$ . Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol und Äther) (K.). —  $2C_{18}H_{23}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Flocken (K.).

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ .

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{17}O_5N$ .

1. **11.12-Dioxy-2.3-methylenedioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin**  $C_{18}H_{17}O_5N$ , Formel III.

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylenedioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin, Allokryptopin („ $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Homochelidonin“)**  $C_{21}H_{23}O_5N$ , Formel IV. Zur Konstitution



vgl. GADAMER, Ar. 257 [1919], 299, 301; 258 [1920], 148; R. D. HAWORTH, PERKIN, Soc. 1926, 445, 448. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (HOPFGARTNER, M. 19, 201). — V. Findet sich in den Wurzeln und dem Kraut von Eschscholtzia californica Cham. (R. FISCHER, Ar. 239, 423; FI., TWEEDEN, C. 1903 I, 345), in der Wurzel von Sanguinaria canadensis L. (E. SCHMIDT, KOENIG, TIETZ, Ar. 231, 145, 164, 169; FI., Ar. 239, 409, 417), in der Wurzel des Schöllkrauts (Chelidonium majus L.) (SCHM., SELLE, Ar. 228, 443; WINTGEN, Ar. 239, 449), in den Stengeln und Wurzeln von Macleya cordata R. Br. (Bocconia cordata Willd.) (HOPFGARTNER, M. 19, 179, 198; MURRILL, SCHLOTTERBECK, C. 1900 II, 387; B. 33, 2806; SCHLO., BLOME, C. 1905 II, 1683) sowie in den Stengeln und Wurzeln von Adlumia cirrhosa Raf. (SCHLO., WATKINS, C. 1903 I, 1142). — Darst. Man extrahiert die Wurzeln von Chelidonium majus mit essigsäurehaltigem Alkohol, destilliert den Alkohol unter Wasserezusatz ab, macht ammoniakalisch und schüttelt mit Chloroform aus; nach dem Abdestillieren des Chloroforms werden durch wenig salzsäurehaltigen Alkohol Protopin und Chelidonin abgeschieden. Das Filtrat verdünnt man nach dem Entfernen des Alkohols mit salzsäurehaltigem Wasser, macht ammoniakalisch und entzieht der Lösung durch Chloroform das Allokryptopin (SCHM., SELLE, Ar. 228, 461). Isolierung aus Sanguinaria canadensis: SCH., KOE., TIETZ, Ar. 231, 146, 149, 164, 169.

Existiert in zwei Formen, die sich schon durch Änderung der Krystallisationsbedingungen ineinander überführen lassen (E. SCHMIDT, Ar. 239, 404; R. FISCHER, Ar. 239, 418; vgl. GADAMER, Ar. 257, 298; 258, 148, 156).

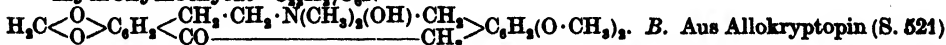
a)  $\alpha$ -Allokryptopin („ $\beta$ -Homochelidonin“). Prismen oder Nadeln (aus Essigester). Monoklin (SCHWANTKE, Ar. 239, 450). F: 160—161° (WINTGEN, Ar. 239,

449), 159° (unkorr.) (R. FISCHER, *Ar.* 239, 423), 158,5° (korr.) (MURRILL, SCHLOTTERBECK, *B.* 33, 2806, 3469). Lagert sich beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol zum Teil in  $\beta$ -Allokryptopin um (E. SCHMIDT, *Ar.* 239, 404; FI., *Ar.* 239, 419, 423; WI.; vgl. HOPFGARTNER, *M.* 19, 199). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Essigsäure, schwerer in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren; mäßig löslich in verd. Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumchlorid, unlöslich in Kalilauge (Ho.; SCHM., SELLE, *Ar.* 239, 445). Frischgefälltes  $\alpha$ -Allokryptopin löst sich in Äther leicht, krystallisiertes nur schwer (Ho.).

b)  $\beta$ -Allokryptopin („ $\gamma$ -Homochelidonin“). Tafeln mit  $\frac{1}{2}$  C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub> (aus Alkohol + Essigester), Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub> (aus Essigester), Prismen mit  $\frac{1}{2}$  C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub> (aus gewöhnlichem Alkohol) oder Lösungsmittelfreie Krystalle (durch Umkrystallisation aus absol. Alkohol oder aus Essigester) (E. SCHMIDT, *Ar.* 231, 165; FISCHER, *Ar.* 239, 418). Die alkoholhaltigen Krystalle sind monoklin (SCHWANTKE, *Ar.* 239, 449). F: 169° (FI.; WINTGEN, *Ar.* 239, 449), 167–168° (SCHLOTTERBECK, BLOME, *C.* 1905 II, 1683).

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 85–90° erhält man Methylchlorid und eine in heißem Wasser lösliche Verbindung, aus deren wäßr. Lösung Ammoniak oder Natriumdicarbonat einen in Natronlauge löslichen Niederschlag fällt (SCHLOTTERBECK, BLOME, *C.* 1905 II, 1683). Liefert beim Erhitzen im Rohr mit Phosphorpentachlorid und Chloroform auf 90–100° ein bei 198° schmelzendes Hydrochlorid einer chlorfreien Base (SCHL., BL.; vgl. GADAMER, *Ar.* 258 [1920], 156). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* 231, 143. — Gibt mit konz. Schwefelsäure erst allmählich eine violette Färbung, die in ein helles Gelbbraun übergeht (E. SCHMIDT, SELLE, *Ar.* 239, 445; SCHM., *Ar.* 231, 166; HOPFGARTNER, *M.* 19, 209). Farb- und Fällungsreaktionen mit Alkaloid-Reagenzien: SCHM., SE.; SCHM.; Ho. — Zur Konstitution der Salze vgl. GADAMER, *Ar.* 257 [1919], 302; 258 [1920], 152. — C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N + HCl + 1,5 H<sub>2</sub>O (Ho.; vgl. SCHM., SE.). Nadeln. Löst sich bei 11° in 27 Tln. Wasser. — C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N + HBr + 1,5 H<sub>2</sub>O (Ho.). — C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N + HI + H<sub>2</sub>O (Ho.). — C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N + HNO<sub>3</sub> + 1,5 H<sub>2</sub>O. Nadeln. Löslich in Alkohol und heißem Wasser (Ho.). Löst sich bei 9,5° in 83 Tln. Wasser. — C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N + HCl + AuCl<sub>3</sub> (WINTGEN, *Ar.* 239, 450; vgl. SCHM., SE.; SCHM., *Ar.* 231, 167). Rote Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 187° (WI.). — 2 C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N + 2 HCl + PtCl<sub>4</sub> + aq (WI.; SCHM., SE.; SCHM.; Ho.). Hellgelber Niederschlag.

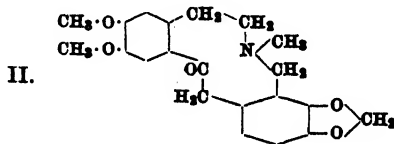
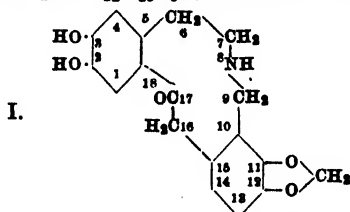
Hydroxymethylat C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N =



beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid unter Druck auf 100° und Behandeln des entstandenen Jodids mit feuchtem Silberoxyd (E. SCHMIDT, *Ar.* 231, 168). — Sirupartige Masse. Leicht löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Jodid C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N · I + 2 $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). — Chloroplatinat 2 C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N · Cl + PtCl<sub>4</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Hellgelbes, amorphes Pulver.

## 2. 2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N, Formel I.

8-Methyl-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin, Kryptopin C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N, Formel II. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* 109 [1916], 823,



834; 115 [1919], 713; R. D. HAWORTH, PE., *Soc.* 1926, 1770, 1779. — V. Im Opium (T. SMITH, H. SMITH, *Pharm. J.* [2] 8, 595, 716; *J.* 1867, 523). Der Gehalt des Opiums an Kryptopin beträgt 0,06–0,08% (KAUDER, *J.* 1867, 2184; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 610). — Zur Darstellung vgl. HESSE, *B.* 4, 693, 696; *A. Spl.* 8, 261, 299; SEKA, I. c. S. 613. Abscheidung aus käuflichem Papaverin: PIOTET, KREMER, *B.* 43 [1910], 1331<sup>1)</sup>. — Prismen oder Krystallkörner (aus Alkohol). F: 217° (H., *A. Spl.* 8, 303), 220–221° (korr.) (HA., PE.). Fast unlöslich in Wasser und Äther (T. S., H. S.; H., *A. Spl.* 8, 302). Löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer

<sup>1)</sup> Nach Priv.-Mitt. der Chem. Fabrik MERCK enthält Handelspapaverin schon seit längerer Zeit kein Kryptopin mehr.

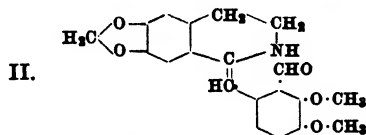
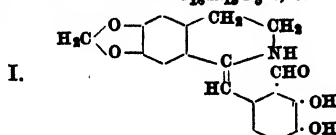
in siedendem Benzol und Petroläther; sehr schwer löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (Hx., *A. Spl.* 8, 302). D: 1,351 (Schröder, *B.* 13, 1075). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 4,5-Dimethoxy-phthalsäure (Brown, *Pe.*, *B.* 25 Ref., 748). Bei 8-stdg. Einw. von verd. Salpetersäure (D: 1,06) bei 50–60° erhält man Nitrokryptopin (s. u.) (Hx., *A. Spl.* 8, 311). — Über die physiologischen Wirkungen vgl. Starkenstein in A. Heffter, *Handbuch der experimentellen Pharmakologie* [Berlin 1924], Bd. II<sup>2</sup>, S. 1012; Winterstein-Trier, *Die Alkaloide* [Berlin 1931], S. 557. — Die Lösung in Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) ist in der Kälte farblos und wird beim Erwärmen olivgrün (Hx., *A.* 222, 221 Anm.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett (Hx., *A. Spl.* 8, 303). Weitere Farbreaktionen: Kau. — Salze. Die Salze des Kryptopins scheiden sich aus ihren Lösungen anfänglich meist gallertartig ab (T. S., H. S.; Hx., *A. Spl.* 8, 303). —  $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + 5H_2O$ . B. Aus dem Oxalat (s. u.) bei der Einw. von Calciumchlorid in geringem Überschuß (Hx., *A. Spl.* 8, 305). —  $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + 6H_2O$ . B. Aus Kryptopin in saurer Lösung bei der Einw. von Salzsäure in der Wärme (Hx.). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; sehr schwer löslich in Salzsäure. —  $2C_{21}H_{23}O_5N + H_2Cr_2O_7$  (bei 100°). Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (Hx.). —  $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + HgCl_2 + H_2O$ . Krystallwarzen. Schwer löslich in kaltem Wasser (Hx.). —  $2C_{21}H_{23}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbes Krystallpulver (Hx.). —  $2C_{21}H_{23}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$ . Fast farblose Nadeln (Hx.). Äußerst schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat  $C_{21}H_{23}O_5N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (Hx.). — Saures Oxalat  $C_{21}H_{23}O_5N + C_2H_2O_4$ . Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in Alkohol (Hx.). Löst sich bei 12° in ca. 330 Tln. Wasser. — Saures Tartrat  $C_{21}H_{23}O_5N + C_4H_6O_6 + 4H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (Hx.). Löst sich bei 10° in 167 Tln. Wasser. — Verbindung mit Mekonsäure  $C_{21}H_{23}O_5N + C_6H_8O_7 + 10H_2O$ . Seidenglänzende Nadeln. Löst sich bei 14,5° in 1300 Tln. Wasser (Kauder, *J.* 1887, 2185).

Nitrokryptopin  $C_{21}H_{23}O_5N_2 = O_2N \cdot C_{21}H_{23}O_5N$ . B. Bei 8-stdg. Erwärmen von Kryptopin mit verd. Salpetersäure (D: 1,06) auf 50–60° (Hesse, *A. Spl.* 8, 311). — Hellgelbe Tafeln und Prismen (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in Kalilauge. Die alkoh. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch. Schmeckt schwach bitter. — Konz. Schwefelsäure erteilt Nitrokryptopin eine blutrote Färbung und löst es dann mit braungelber Farbe, die beim Erhitzen über Dunkelviolett nach Schwarzbraun umschlägt. —  $C_{21}H_{23}O_5N_2 + HCl + 3H_2O$ . Hellgelbe Prismen oder gelatinöser Niederschlag. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. —  $C_{21}H_{23}O_5N_2 + HNO_3$ . Dunkelgelbe Krystallkörner oder Prismen. Verpufft beim Erhitzen über 100°. Etwas löslich in kaltem Wasser. —  $2C_{21}H_{23}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 10H_2O$ . Dunkelgelbe Krystallkörner. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Oxalat  $2C_{21}H_{23}O_5N_2 + C_2H_2O_4 + 12H_2O$ . B. Aus dem sauren Oxalat (s. u.) beim Neutralisieren mit Ammoniak in der Wärme (Hx.). Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löst sich bei 16° in 148 Tln. Wasser. Verliert beim Trocknen im Exsiccator 11  $H_2O$ , den Rest bei 100–110°. — Saures Oxalat  $C_{21}H_{23}O_5N_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O$ . B. Aus Nitrokryptopin bei Einw. von überschüssiger Oxalsäure (Hx.). Hellgelbe Prismen. Verliert beim Trocknen im Exsiccator 2  $H_2O$ , den Rest bei 110–115°.

### c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$ .

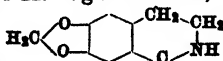
#### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}O_5N$ .

##### 1. 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dioxy-2-formyl-benzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{15}H_{15}O_5N$ , Formel I.



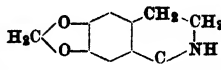
##### 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dimethoxy-2-formyl-benzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, Berberinal $C_{15}H_{15}O_5N$ , Formel II. Vgl. Berberin, S. 496.

Berberinal - [4-dimethylamino-anil]  $C_{15}H_{15}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. s. GADAMER, *J. pr.* [2] 84 [1911], 818. — B. Aus Berberinal (S. 496) bei der Einw. von p-Amino-dimethylanilin in Äther (GADAMER, *Ar.* 243, 40). — Grünlichgelbe Krystalle. F: 128°.

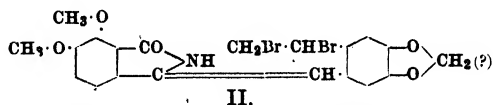
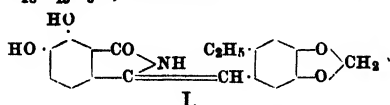




**Berberinaloxim**  $C_{20}H_{20}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. a. GADAMER, *J. pr.* [2] 84 [1911], 818. — B. Aus Berberinal und Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung (GADAMER, *Ar.* 243, 37). — Krystalldrusen. F: 168—169° (Zers.). — Zersetzt sich schon beim Kochen mit Benzol. Gibt bei Einw. von verd. Salzsäure Berberiniumchlorid (S. 500).



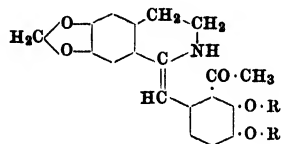
2. **6,7-Dioxy-3-[4,5-methylenedioxy-2-äthyl-benzal]-phthalimidin**  $C_{18}H_{18}O_5N$ , Formel I.



**6,7-Dimethoxy-3-[4,5-methylenedioxy-2-( $\alpha,\beta$ -dibrom-äthyl)-benzal]-phthalimidin (P)**, Bromid des „Hydrastonsäureimids“  $C_{20}H_{17}O_5NBr_2$ , Formel II. B. Beim Verdunsten einer Lösung aus Hydrastonsäureimid (s. u.) und überschüssigem Brom in Chloroform (FREUND, PHILLIPS, *B.* 23, 2915; FR., *A.* 271, 365). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 158°.

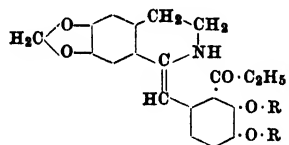
2. **6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dioxy-2-acetylbenzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18}H_{17}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

**6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dimethoxy-2-acetylbenzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{21}H_{21}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). Vgl. 9-Methyl-berberin, S. 502.



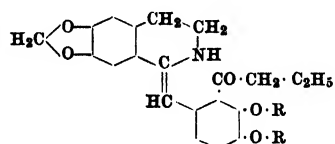
3. **6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dioxy-2-propionylbenzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{19}H_{19}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

**6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dimethoxy-2-propionylbenzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{22}H_{23}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). Vgl. 9-Äthyl-berberin, S. 502.



4. **6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dioxy-2-butyrylbenzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{21}H_{21}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

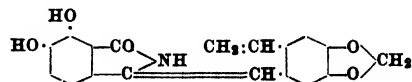
**6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-dimethoxy-2-butyrylbenzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{24}H_{25}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). Vgl. 9-Propyl-berberin, S. 502.



## d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_5N$ .

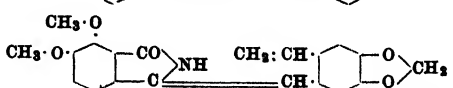
1. Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{18}H_{13}O_5N$ .

1. **6,7-Dioxy-3-[4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzal]-phthalimidin**  $C_{18}H_{13}O_5N$ , s. nebenstehende Formel.



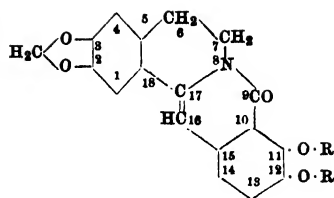
**6,7-Dimethoxy-3-[4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzal]-phthalimidin**, „Hydrastonsäureimid“ („Hydrastphthalimidin“)  $C_{20}H_{17}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B.

Beim Kochen von Methylhydrastimid-jodmethylat (S. 536) oder Allylhydrastimid-jodallylat (S. 537) mit starker Kalilauge (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2904; FR., PHILLIPS, *B.* 23, 2913; FR., *A.* 271, 364). — Gelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 226°. — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform 6,7-Dimethoxy-3-[4,5-methylenedioxy-2-( $\alpha,\beta$ -dibrom-äthyl)-benzal]-phthalimidin (?) (s. o.).



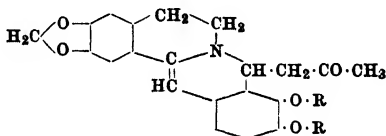
2. **11.12-Dioxy-2.3-methylenedioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin**, „**Noroxyberberin**“  $C_{18}H_{13}O_5N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylenedioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin**, **Berberinon** - (9), „**Oxyberberin**“  $C_{20}H_{17}O_5N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ).  
 B. Beim Erwärmen von Berberin (S. 496) mit 30%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (GADAMER, *Ch. Z.* **26**, 292; *Ar.* **243**, 34). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat in der Wärme (PERKIN, *Soc.* **57**, 1010, 1085). — Gelbe Tafeln (aus Xylol). F: 198—200° (P.E.), 198—199° (G.A.). Leicht löslich in heißer Essigsäure, etwas löslich in siedendem Toluol, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser; löslich in verd. Salzsäure, sehr schwer löslich in verd. Schwefelsäure (P.E.). Die alkoh. Lösung zeigt geringe blaue Fluoreszenz (P.E.). — Die Lösung in warmer 50%iger Schwefelsäure ist gelb; aus der erkalteten Lösung kristallisieren gelbe Nadeln (P.E.). Die Lösung in 50%iger Schwefelsäure gibt auf Zusatz von konz. Salpetersäure eine dunkelbraune Färbung, die rasch nach Violett umschlägt (P.E.). Liefert in jodwasserstoffsaurer Lösung mit wenig Jod einen braunen Niederschlag, der aus alkoh. Jodwasserstoffsäure in grünen Platten oder Nadeln kristallisiert (P.E.). — Acetat  $C_{20}H_{17}O_5N + C_2H_4O_2$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (P.E.). Gelbe Krystalle. Mäßig löslich in Eisessig. Verliert in feingepulvertem Zustand schon an der Luft, rascher bei 100° die Essigsäure.



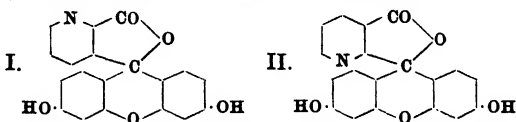
2. **11.12-Dioxy-2.3-methylenedioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin**  $C_{21}H_{19}O_5N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylenedioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin**, **9-Acetonyl-desoxyberberin**, **Anhydroberberinacetone**, **Berberinacetone**, **Acetonberberin**  $C_{23}H_{23}O_5N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **243**, 42<sup>1)</sup>. — B. Bei der Einw. von Natronlauge auf Berberiniumsulfat (S. 500) und wäßr. Aceton bis zur alkal. Reaktion (SCHREIBER, Dissert. [Marburg 1888], S. 20; GAZE, *Ar.* **228**, 607). — Rotgelbe, lichtempfindliche Tafeln (aus Aceton). Färbt sich bei 85° dunkel und schmilzt bei 170° (SCHR.). Gibt mit Alkohol eine gelbe Lösung (SCHR.). — Beim Behandeln mit Säuren (SCHR.; GAZE) oder überhitztem Wasserdampf (GAD., *Ar.* **239**, 662; vgl. GORDIN, MERRELL, *Ar.* **239**, 635 Anm. 1) erfolgt Spaltung in die Komponenten.



### e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_5N$ .

**Lacton der 3(oder 2)-[3.6.9-Trioxy-xanthy]-pyridin-carbonsäure-(2 oder 3), Resorcinchinolinein**, „**Fluorazein**“  $C_{19}H_{11}O_6N$ , Formel I oder II, bezw. desmotrope chinoide Formen. B. Durch Erhitzen von Chinolinsäure mit Resorcin auf ca. 200° (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 258; GHOSH, *Soc.* **115** [1919], 1103). Entsteht auch beim Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit Resorcin (BERNTSEN, METTEGANG, *B.* **20**, 1209). — Amorph. F: 266—267° (Zers.) (GH.). Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Toluol fluorescieren; die Lösung in Kalilauge fluoresciert orange-grün (GH.). — Bei der Einw. von Brom entstehen Kohlendioxyd, Nicotinsäure und ein roter Farbstoff (N., C.). —  $Ag_2C_{19}H_9O_6N$  (GH.).

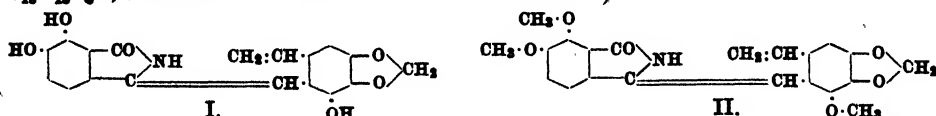


<sup>1)</sup> Vgl. indessen auch FREUND, FLEISCHER, *A.* **409** [1915], 200 Anm. 2; DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* **12**, 430; *C.* **1935** II, 3921.

### 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{18}H_{13}O_6N$ .

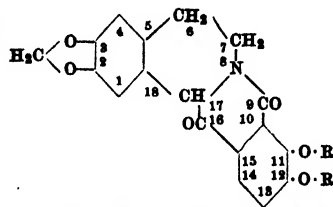
1. **6,7-Dioxy-3-[6-oxo-4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzal]-phthalimidin**  $C_{18}H_{13}O_6N$ , Formel I.



**6,7-Dimethoxy-3-[6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzal]-phthalimidin**, „Narceonsäureimid“  $C_{18}H_{13}O_6N$ , Formel II. B. Beim Kochen des Narceinimid-jod-methylats (S. 538) mit 30%iger Kalilauge (FREUND, MICHAELS, A. 286, 253). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 177,5—178,5°.

2. **11,12-Dioxy-2,3-methylenedioxy-9,16-dioxo-berberin**  $C_{20}H_{13}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

**11,12-Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-9,16-dioxo-berberin (?)**, „Dioxyberberin“  $C_{20}H_{13}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). B. Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Berberin (S. 496) mit Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat (PERKIN, Soc. 57, 1010, 1087). — Gelbe Nadeln (aus Anilin), Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Wärme erhält man das nachfolgend beschriebene Kaliumsalz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen allmählich nach Olivgrün umschlägt. Gibt mit Salpetersäure eine violette Lösung. In kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht auf Zusatz von wenig Salpetersäure eine tief blauviolette Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

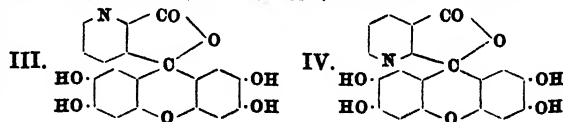


Verbindung  $C_{20}H_{13}O_6N(?)$ . —  $KC_{20}H_{13}O_6N + 3H_2O(?)$ . B. Aus Dioxyberberin bei der Einw. von warmer alkoholischer Kalilauge (PERKIN, Soc. 57, 1089). Gelbe Nadeln (aus 80%igem Methanol). Gibt beim Aufbewahren an der Luft Berberilsäure (Bd. XIX, S. 360). Beim Behandeln mit Säuren wird Dioxyberberin regeneriert.

### 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

**Lacton der 3(oder 2)-[2,3,6,7,9-Pentaoxy-xanthyl]-pyridin-carbonsäure-(2 oder 3)**, Oxyhydrochinon-chinolinein  $C_{19}H_{11}O_7N$ , Formel III oder IV, bzw. desmotrope chinoide Formen.

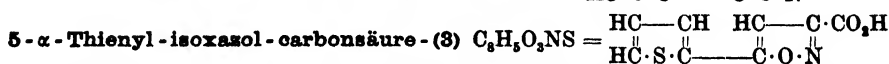
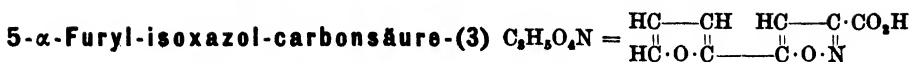
B. Neben anderen Produkten bei 3—4 stdg. Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit Oxyhydrochinon auf 150° (LIEBERMANN, WÖBLING, B. 35, 1786). — Krystallinische, braunrote Masse (aus Wasser). In Alkali mit roter Farbe löslich. — Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig ein Bromderivat (löslich in Aceton, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Ligroin; löslich in Kalilauge mit bläustichig roter Farbe).



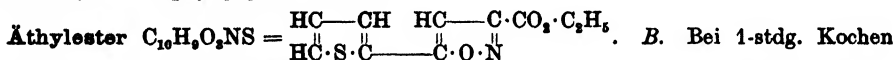
## IV. Carbonsäuren.

### A. Monocarbonsäuren.

#### 1. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-11} O_4 N$ .



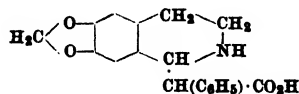
B. Aus  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\gamma$ -[ $\alpha$ -thienyl]-buttersäure (Bd. XVIII, S. 487) durch spontane Wasserabspaltung, die schon beim Aufbewahren im Vakuum oder Erwärmen der Lösungen, besonders glatt bei der Einw. von Acetylchlorid auf die äther. Lösung erfolgt (SALVATORI, G. 21 II, 283). Durch Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (SALVATORI, G. 21 II, 280). — Krystalle (aus Benzol). F: 177° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther; ziemlich leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser. — Zerfällt in der Hitze in  $\alpha$ -Thenoylacetonitril (Bd. XVIII, S. 408) und Kohlendioxyd. —  $AgC_8 H_4 O_3 NS$ . Flocken.



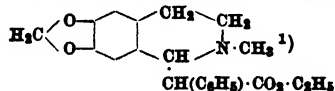
von [ $\alpha$ -Thenoyl]-brenztraubensäure-äthylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid in alkoh. Lösung (ANGELI, G. 21 I, 447). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Die hellgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Kaliumdichromat violett.

#### 2. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-19} O_4 N$ .

$\alpha$ -[6.7-Methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-phenylelessigsäure, 1-[ $\alpha$ -Carboxy-benzyl]-norhydrohydrastinin  $C_{18} H_{17} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel.



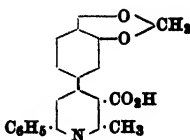
$\alpha$ -[2-Methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-phenylelessigsäure-äthylester, 1-[ $\alpha$ -Carbäthoxy-benzyl]-hydrohydrastinin, Anhydro-[hydrastinin-phenylelessigsäureäthylester]  $C_{21} H_{21} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Aufbewahren von Hydrastinin und Phenylessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda (LIEBERMANN, GLAWE, B. 37, 2739). — F: 85–86°. —  $2C_{21} H_{21} O_4 N + 2HCl + PtCl_4$ .



<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPE, ROBINSON, Soc. 103, 364; OBERLIN, Ar. 265, 276.

3. Monocarbonsäuren  $C_n H_{2n-25} O_4 N$ .

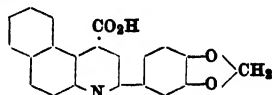
2-Methyl-6-phenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-6-phenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-nicotinsäure  $C_{20} H_{15} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel.



Nitril, 2-Methyl-6-phenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-3-cyan-pyridin  $C_{20} H_{14} O_2 N_2 = NC_{19} H_{14} O_2 \cdot CN$ . B. Aus Diacetonitril und Piperonylidenacetophenon durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (v. MEYER, C. 1908 II, 594; J. pr. [2] 78, 530). — Nadeln. F: 238°.

4. Monocarbonsäuren  $C_n H_{2n-29} O_4 N$ .

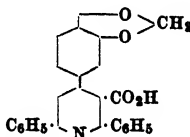
2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure  $C_{31} H_{19} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von Piperonal mit Brenz-



traubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin in alkoh. Lösung (DOEBNER, FELBER, B. 27, 2030). — Gelbe Nadeln. F: 292°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin (S. 469).

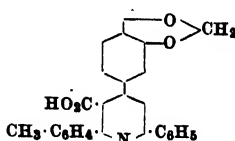
5. Monocarbonsäuren  $C_n H_{2n-33} O_4 N$ .

1. 2.6-Diphenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Diphenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-nicotinsäure  $C_{25} H_{17} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel.



Nitril, 2.6-Diphenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-3-cyan-pyridin  $C_{25} H_{16} O_2 N_2 = NC_{24} H_{16} O_2 \cdot CN$ . B. Aus Benzoacetodinitril (Bd. X, S. 681) und Piperonylidenacetophenon durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (v. MEYER, C. 1908 II, 594; J. pr. [2] 78, 530). — Nadeln. F: 233°.

2. 2-Phenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-6-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(5), 6-Phenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2-p-tolyl-nicotinsäure  $C_{28} H_{19} O_4 N$ , s. nebenstehende Formel.

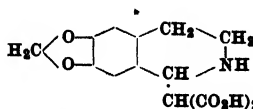


Nitril, 2-Phenyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-6-p-tolyl-5-cyan-pyridin  $C_{28} H_{18} O_2 N_2 = NC_{27} H_{18} O_2 \cdot CN$ . B. Aus p-Tolu-acetodinitril (Bd. X, S. 704) und Piperonylidenacetophenon durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (v. MEYER, C. 1908 II, 594; J. pr. [2] 78, 531). — Nadeln. F: 245°.

## B. Dicarbonsäuren.

Dicarbonsäuren  $C_n H_{2n-13} O_6 N$ .

[6.7-Methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-malonsäure, Norhydrodrastinin-malonsäure-(1)  $C_{15} H_{13} O_6 N$ , s. nebenstehende Formel.



[2-Methyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-malonsäure-diäthylester, Hydrodrastinin-malonsäure-(1)-diäthylester, Anhydro-[hydrastinin-malonsäurediäthylester]  $C_{18} H_{23} O_6 N$  =

$H_2C \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ O \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ CH \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2] \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Aus Hydrastinin und Malonester in

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPE, ROBINSON, Soc. 103, 361; OBERLIN, Ar. 265, 276.

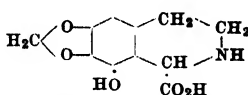
Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (LIEBERMANN, GLAWE, *B.* 37, 2742). — Zersetzliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 56—57°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat des Hydrastinins und Malonester.

## C. Oxy-carbonsäuren.

### 1. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ .

**8-Oxy-6.7-méthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin-carbonsäure-(1)**  $C_{11}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel.



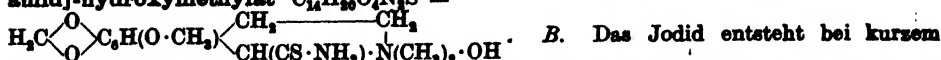
**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-hydrokotarnin, Kotarnin-pseudo-cyanid, „Kotarnincyanid“**  $C_{13}H_{14}O_5N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CH(CN) \cdot N \cdot CH_3$ . *B.* Aus

Kotarnin und überschüssiger wäßriger Cyanwasserstoffsäure (HANTZSCH, KALB, *B.* 32, 3131) oder aus dem Hydrochlorid und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (H., K., *B.* 32, 3131; FREUND, PREUSS, *B.* 33, 386). — Säulen (aus Alkohol). F: 95—96° (F., P.), 86° (H., K., *B.* 32, 3131). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol (F., P.), löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (H., K., *B.* 32, 2203; F., BAMBERG, *B.* 35, 1746). — Verdünnte Säuren spalten Cyanwasserstoff ab (F., P.). Gibt mit konz. Salzsäure (F., REITZ, *B.* 39, 2226 Anm.) oder mit einer Benzol-Lösung von Chlorwasserstoff (F., P.) ein krystallisiertes Hydrochlorid, das beim Behandeln mit Wasser oder beim Erhitzen in Kotarninchlorid und Cyanwasserstoff zerfällt (vgl. a. G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 111 [1917], 967). Ist gegen kalte wäßrige Alkalilauge beständig; beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man Kaliumcyanid (F., P.). Gibt mit Silber-Lösungen Silbercyanid (F., P., *B.* 33, 383). Liefert mit Methyljodid 1-Cyan-hydrokotarnin-jodmethylat (s. u.) (F., P.). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid entsteht 1-Äthyl-hydrokotarnin (F., *B.* 37, 3334; F., REITZ, *B.* 39, 2221, 2226).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin-[carbonsäure-(1)-amid]-hydroxymethylat, Hydrokotarnin-[carbonsäure-(1)-amid]-hydroxymethylat**  $C_{14}H_{20}O_5N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CH(CO \cdot NH_2) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen von 1-Cyan-hydrokotarnin-jodmethylat mit sehr verd. Natronlauge oder Natriumhydrosulfid-Lösung (FREUND, BAMBERG, *B.* 35, 1747). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 235°. — Geht durch Erhitzen mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Jodwasserstoff in  $\alpha$ -Dimethylamino-6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenylessigsäureamid (Bd. XIX, S. 363) über.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin-[carbonsäure-(1)-nitril]-hydroxymethylat, 1-Cyan-hydrokotarnin-hydroxymethylat**  $C_{14}H_{18}O_4N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CH(CN) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Kotarnincyanid (s. o.) mit Methyljodid (FREUND, PREUSS, *B.* 33, 382, 387). — Krystalle (aus Wasser). F: 204—205° (Zers.) (F., P.). Schwer löslich in Alkohol (F., P.). — Wird von siedender konzentrierter Salzsäure nicht verändert (F., P.). Liefert beim Erwärmen mit sehr verd. Natronlauge oder mit Natriumhydrosulfid-Lösung Hydrokotarnin-[carbonsäure-(1)-amid]-jodmethylat (s. o.), mit starker Kalilauge  $\alpha$ -Dimethylamino-6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenylessigsäureamid (Bd. XIX, S. 363) (F., BAMBERG, *B.* 35, 1740, 1747).

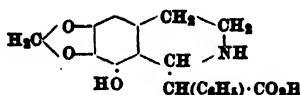
**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methyldioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-[thiocarbonsäure-(1)-amid]-hydroxymethylat, Hydrokotarnin-[thiocarbonsäure-(1)-amid]-hydroxymethylat**  $C_{14}H_{20}O_4N_2S =$



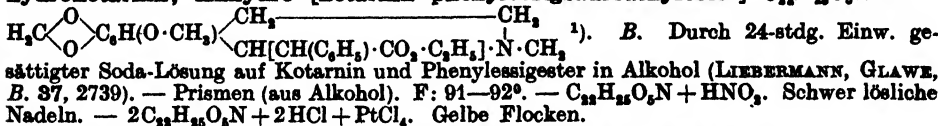
Kochen von 1-Cyan-hydrokotarnin-jodmethylat mit Schwefelammonium; man zersetzt es in wäßr. Suspension durch Natronlauge (FREUND, BAMBERG, B. 35, 1750). — Blättchen mit 2 H<sub>2</sub>O. F: 135°. Schmilzt wasserfrei bei 141—142°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf ca. 80°. — Das Jodid liefert beim Kochen mit Kalilauge  $\alpha$ -Dimethylamino-6-methoxy-4,5-methyldioxy-2-vinyl-phenyllessigsäureamid (Bd. XIX, S. 363). — Jodid  $C_{14}H_{19}O_4SN_2 \cdot I$ . Citronengelbe Prismen (aus wenig Wasser). F: 203°.

## b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5N$ .

**$\alpha$ -[8-Oxy-6,7-methyldioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-phenyllessigsäure**  $C_{12}H_{17}O_5N$ , a. nebenstehende Formel.



**$\alpha$ -[2-Methyl-8-methoxy-6,7-methyldioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-phenyllessigsäure-äthylester, 1-[ $\alpha$ -Carbäthoxy-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-phenyllessigsäureäthylester]**  $C_{22}H_{25}O_5N =$



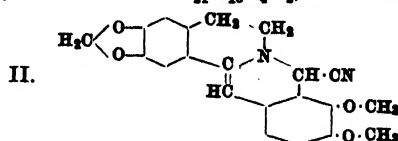
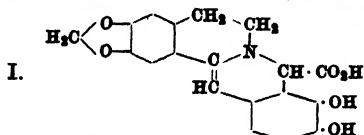
**$\alpha$ -[2-Methyl-8-methoxy-6,7-methyldioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinyl-(1)]-phenyllessigsäure-nitril, 1-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-benzoylanid]**  $C_{20}H_{20}O_5N_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[CH(C_6H_5) \cdot CN] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \quad B.$

Aus Kotarnin und Benzoylanid in Alkohol (FREUND, B. 37, 3336). — Verfärbt sich bei 125°, schmilzt bei 134° zu einer roten Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in kalter Salzsäure. Wird beim Erwärmen mit Säuren in die Komponenten gespalten. —  $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl$ . Säulen. F: 154—155°.

## 2. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**11,12-Dioxy-2,3-methyldioxy-16,17-didehydro-berbin-carbonsäure-(9)**  $C_{19}H_{19}O_6N$ , Formel I.

**11,12-Dimethoxy-2,3-methyldioxy-16,17-didehydro-berbin-carbonsäure-(9)-nitril, Berberin-pseudocyanid, „9-Cyan-dihydroberberin“**  $C_{21}H_{21}O_6N_2$ , Formel II.



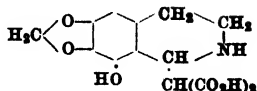
Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, Soc. 111 [1917], 966. — B. Beim Fällen einer wäßr. Lösung von Berberiniumchlorid mit Kaliumcyanid-Lösung (HENRY, A. 115, 136; POMMERHNE, Ar. 233, 162; vgl. GADAMER, Ar. 243, 43). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 184—186° (R., R.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in kaltem, besonders leicht in heißem Alkohol (H.). — Wird von kalten verdünnten Säuren nur langsam angegriffen; beim Erwärmen entstehen unter Entwicklung von Cyanwasserstoff Berberiniumsalze (P.).

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPF, ROBINSON, Soc. 103, 364, 366; DRY, KANTAM, J. Indian chem. Soc. 12, 421; C. 1935 II, 8920.

### 3. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-13} O_7 N$ .

[8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly-(1)]-malonsäure  $C_{15}H_{13}O_7N$ , s. nebenstehende Formel.



[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly-(1)]-malonsäure-diäthylester, Hydrokotarnin-malonsäure-(1)-diäthylester, Anhydro-[kotarnin - malonsäurediäthylester]  $C_{21}H_{25}O_7N$  =

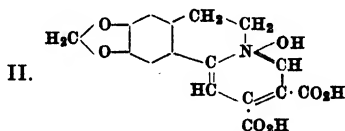
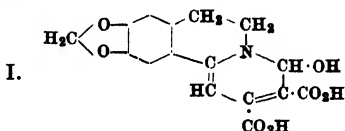
$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Aus Kotarnin und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (LIEBERMANN, GLAWE, B. 37, 2740). — Krystallpulver (aus wenig Alkohol durch Wasser). F: 73°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wird von Säuren äußerst leicht gespalten unter Bildung von Kotarnin, Malonsäure und Alkohol. Gibt mit alkoh. Platinchlorwasserstoffsäure Kotarnin-chloroplatinat und Malonester.

[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly-(1)]-malonsäure-äthylester-nitril, Hydrokotarnin-cyanessigsäure-(1)-äthylester, Anhydro-[kotarnin-cyanessigsäureäthylester]  $C_{17}H_{19}O_5N_2$  =

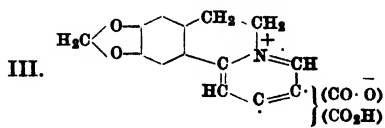
$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Aus Kotarnin und Cyanessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda-Lösung (KROFF, B. 37, 2747). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95–96° (Zers.). Wird von Säuren leicht gespalten.

#### b) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-19} O_7 N$ .

Oxy-carbonsäure  $C_{15}H_{13}O_7N$ , Formel I, bezw. desmotrope Ammoniumhydroxydform, Formel II.



Anhydrid, Berberidinsäure (Berberidsäure)  $C_{16}H_{11}O_6N$ , Formel III. B. Bei der Oxydation von Berberin (S. 496) mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (DOBBIE, LAUDER, Soc. 81, 157). — Gelblichbraune Prismen (aus Wasser). Schwärzt sich bei ca. 235° und schmilzt bei 285° unter Zersetzung (D., L., Soc. 81, 158). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und kaltem Wasser; leicht löslich in Natronlauge mit blutroter Farbe (D., L., Soc. 81, 158). Absorptionsspektrum in wäßr. (?) Lösung: D., L., Soc. 83, 620. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Wasser Berberonsäure (Bd. XXII, S. 185), in Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur 6.7-Methylenedioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 503) (D., L., Soc. 81, 159). — Berberidinsäure ist zweibasisch, ihre Salze sind mit Ausnahme der Silbersalze löslich (D., L., Soc. 81, 158). —  $AgC_{16}H_{11}O_6N$ . Gelblichbraune Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Entwicklung brauner Dämpfe (D., L., Soc. 81, 158).



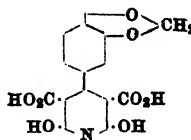
<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPF, ROBINSON, Soc. 103, 361 und DEY, KANTAM, J. Indian chem. Soc. 12, 421; C. 1935 II, 3920.



#### 4. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

**2.6-Dioxy-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)**  $C_{14}H_8O_8N$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

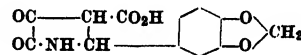
**Dinitril, 2.6-Dioxy-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin** ( $\beta$ -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -dicyan-glutaconsäure-imid)  $C_{14}H_6O_8N_3 = NC_{12}H_6O_8(OH)_2(CN)_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Kondensation von Cyanessigester mit Piperonal und Ammoniak in Wasser, neben anderen Verbindungen (PICCININI, *C.* 1903 II, 714). Neben  $\beta$ -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure-amid beim Behandeln von Piperonyliden-cyanessigsäure-amid (Bd. XIX, S. 288) mit Cyanacetamid und 23%igem Ammoniak (P., *C.* 1905 II, 622). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Bräunt sich bei 150–180° und schmilzt oberhalb 300° (P., *C.* 1903 II, 714). Löslich in warmem Aceton und Essigsäure (P., *C.* 1903 II, 714). Zuckerinversionsvermögen: TORRESE, *C.* 1907 I, 875. — Die wäBr. Lösung fällt sehr verd. Nicotin-hydrochlorid-Lösungen unter Bildung eines Salzes (s. u.) (P., *C.* 1903 II, 714; T., *C.* 1905 II, 416). — Salze: P., *C.* 1903 II, 714. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Entwickelt bei 70–80° Ammoniak, bräunt sich bei 250° und schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Aceton. —  $Cu(C_{14}H_6O_8N_3)_2$ . Grün. Schwer löslich in Wasser. —  $Cu(C_{14}H_6O_8N_3)_2 + 2CuC_{14}H_6O_8N_3$ . Dunkelgrün. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser ein basisches Salz  $Cu[O \cdot Cu(C_{14}H_6O_8N_3)]_2$ . —  $Cu(C_{14}H_6O_8N_3)_2 + CuC_{14}H_6O_8N_3 + 6NH_3 + H_2O$ . Bläulich. Gibt bei 100° 3  $NH_3 + H_2O$  unter Grünfärbung ab, der Rest des Ammoniaks entweicht bei weiterem Erhitzen unter weiterer Verfärbung. —  $AgC_{14}H_6O_8N_3$ . Gelatinöser Niederschlag. Färbt sich am Licht violett. —  $Ca(C_{14}H_6O_8N_3)_2 + 5H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). —  $Ba(C_{14}H_6O_8N_3)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Co(C_{14}H_6O_8N_3)_2 + 2C_{14}H_6O_8N_3 + 2NH_3 + 10H_2O$ . Rötliche Nadeln. Gibt über Calciumchlorid 1 Mol, über Schwefelsäure im Vakuum 3 Mol des Krystallwassers ab und geht beim Erhitzen auf 170° in das Salz  $Co(C_{14}H_6O_8N_3)_2 + 2C_{14}H_6O_8N_3$  über, das beim Umkrystallisieren aus Wasser 10  $H_2O$  aufnimmt. —  $Co(C_{14}H_6O_8N_3)_2$  (?). Violett. — Verbindung mit Nicotin  $2C_{14}H_6O_8N_3 + C_{10}H_{14}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Aus dem Dinitril und Nicotin-hydrochlorid in Wasser (P., *C.* 1903 II, 714; vgl. T., *C.* 1905 II, 416). Nadeln. F: ca. 290° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.



#### D. Oxo-carbonsäuren.

**4.5-Dioxo-2-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_8O_6N$ , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

**Äthylester**  $C_{14}H_{12}O_6N = C_{11}H_8O_6N(CO_2 \cdot C_2H_5)$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Kondensation von Oxalessigester mit Piperonal bei Gegenwart von Ammoniak (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 12, 35). — Enthält 1 Mol  $H_2O$ . Zersetzt sich bei 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Ammoniumsalz. Zersetzt sich bei 185°. —  $KC_{14}H_{12}O_6N$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Cu(C_{14}H_{12}O_6N)_2 + 2C_2H_4O_2$ . Gelblichgrüne Nadeln (aus Eisessig).

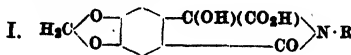


#### E. Oxy-oxo-carbonsäuren.

##### Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

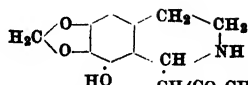
###### a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6N$ .

**1. 1-Oxy-5.6-methylenedioxy-3-oxo-isoidolin-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_7O_6N$ , Formel I ( $R = H$ ).



**2-Methyl-1-oxy-5.6-methylenedioxy-3-oxo-isoidolin-carbonsäure-(1), Hydrazinstinsäure**  $C_{11}H_9O_6N$ , Formel I ( $R = CH_3$ ). Vgl. 4.5-Methylenedioxy-phthalonsäure-methylamid-(1), Bd. XIX, S. 315.

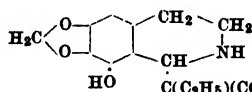
2.  $\alpha$ -[8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-acetessigsäure  $C_{14}H_{15}O_6N$ , s. nebenstehende Formel.



$\alpha$ -[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-acetessigsäure-äthylester, Anhydro-[kotarnin-acetessigsäureäthylester]  $C_{18}H_{23}O_6N$  =

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  <sup>1</sup>). B. Aus Kotarnin und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda (KROFF, B. 37, 2746). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. —  $C_{18}H_{23}O_6N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr zerfließlich. —  $2C_{18}H_{23}O_6N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken (aus Wasser).

3.  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -[8-oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-acetessigsäure  $C_{16}H_{19}O_6N$ , s. nebenstehende Formel.

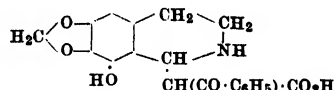


$\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-acetessigsäure-äthylester, Anhydro-[kotarnin-äthylacetessigsäure-äthylester]  $C_{20}H_{27}O_6N$  =

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  <sup>1</sup>). B. Aus Kotarnin und Äthylacetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda (KROFF, B. 37, 2748). — Öl. —  $C_{20}H_{27}O_6N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). —  $2C_{20}H_{27}O_6N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken.

## b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_6N$ .

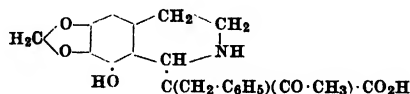
1.  $\alpha$ -[8-Oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-benzoylessigsäure  $C_{19}H_{17}O_6N$ , s. nebenstehende Formel.



$\alpha$ -[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-benzoylessigsäure-äthylester, Anhydro-[kotarnin-benzoylessigsäureäthylester]  $C_{23}H_{25}O_6N$  =

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  <sup>1</sup>). B. Aus Kotarnin und Benzoylessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda (KROFF, B. 37, 2747). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 100—102°. —  $2C_{23}H_{25}O_6N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken (aus salzsaurer Lösung). F: 116—117°.

2.  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -[8-oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-acetessigsäure  $C_{21}H_{21}O_6N$ , s. nebenstehende Formel.



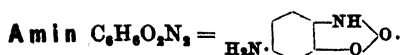
$\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-acetessigsäure-äthylester, Anhydro-[kotarnin-benzylacetessigsäure-äthylester]  $C_{25}H_{29}O_6N$  =

$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_3) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  B. Aus Kotarnin und Benzylacetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda (KROFF, B. 37, 2748). — Öl. —  $C_{25}H_{29}O_6N + HCl$ . —  $2C_{25}H_{29}O_6N + 2HCl + PtCl_4$ .

<sup>1</sup>) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HOPE, ROBINSON, Soc. 103, 361 und DRY, KANTAM, J. Indian chem. Soc. 12, 421; C. 1935 II, 3920.

## V. Amine.

### A. Monoamine.

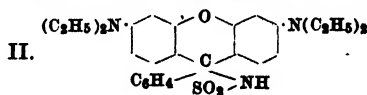
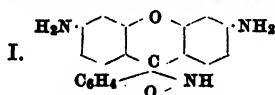


Verbindung  $C_8H_{10}ON_2S_2 = (HO)(CH_2)_2N:C_6H_5 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{S} \end{array}$ . Als Chlorid dieser Verbindung ist vielleicht das Methylenrot  $C_8H_8N_2S_2Cl$  (Bd. XIII, S. 74) aufzufassen.

### B. Diamine.

[3.6-Diamino-xanthen]-[ $\alpha,\beta$ -benzisoxazolin]-spiran-(9.3')  $C_{19}H_{14}O_2N_4$ , Formel I.

[3.6-Bis-diäthylamino-xanthen]-[ $\alpha,\beta$ -benzisothiazolin-1'-dioxyd]-spiran-(9.3'), Sultam des 9-Amino-3.6-bis-diäthylamino-9-[2-sulfo-phenyl]-xanthen, Saccharein des 3-Diäthylamino-phenols  $C_{21}H_{21}O_2N_4S$ , Formel II. B. Bei längerem Erhitzen von



Saccharin mit 3-Diäthylamino-phenol auf ca. 165° (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 697; GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 100779; *C.* 1899 I, 719; *Frdl.* 5, 234). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 243° (M., K.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin (M., K.). — Hydrochlorid. Grüne, metallisch glänzende Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser (M., K.). Die wäßr. Lösung wird beim Kochen unter Abscheidung der freien Base entfärbt (M., K.).

N-Äthyl-Derivat  $C_{21}H_{23}O_2N_4S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{SO}_2 \end{array} C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Er-

hitzen der vorangehenden Verbindung mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf 160° (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 700). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 220–222°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Die Salze sind unbeständig, ihre wäßr. Lösungen werden beim Kochen unter Abscheidung der freien Base zersetzt.

N-Acetyl-Derivat  $C_{23}H_{23}O_4N_4S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{SO}_2 \end{array} C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim

Kochen von [3.6-Bis-diäthylamino-xanthen]-[ $\alpha,\beta$ -benzisothiazolin-1'-dioxyd]-spiran-(9.3') mit Essigsäureanhydrid (MONNET, KOETSCHET, *Bl.* [3] 17, 699; GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 100780; *C.* 1899 I, 719; *Frdl.* 5, 235). — Farblose Krystalle (aus Aceton). F: 232° (G., M., C.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin (M., K.). Die Lösungen in Alkohol und Chloroform sind intensiv rot, die Lösungen in Ligroin und Äther fast farblos (M., K.). Leicht löslich in warmen verdünnten Säuren (M., K.). — Spaltet die Acetylgruppe erst bei längerem Kochen mit alkoh. Natronlauge ab (M., K.). — Die Salze bilden grüne, metallglänzende Krystalle; sie fluorescieren in wäßr. Lösung violett; ihre Lösungen werden beim Kochen nicht entfärbt (M., K.).

## C. Oxo-amine.

### Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$ .

**5-Methylanilino-3-imino-1.2.4-dithiazol**, Methylphenylthiuret  $C_8H_7N_2S_2 = (C_6H_5)(CH_3)N \cdot C \equiv N$   
 $\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH} \end{array}$ . B. Die entsprechenden halogenwasserstoffsäuren Salze entstehen

aus  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 421) bei der Oxydation mit Jod in alkoh. Lösung, mit Brom in äther. Lösung oder mit Eisenchlorid in siedender verdünnter Salzsäure (FROMM, JUNIUS, B. 28, 1100). — Die freie Base ist äußerst unbeständig (FR., JÜ.). — Die Salze spalten bei der Destillation mit 30%iger Kalilauge Ammoniak und Methylanilin ab (FR., JÜ.). Salzsäures Methylphenylthiuret zerfällt beim Kochen mit 2 Mol Anilin in alkoh. Lösung in N-Phenyl-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XII, S. 404), Methylanilin und Schwefel, beim Erhitzen mit Methylanilin auf 120—125° in N-[Bis-(methyl-anilino)-methylen]-thioharnstoff (Bd. XII, S. 419) und Schwefel (FR., BAUMHAUER, A. 361, 321). Beim Kochen von salzsaurem Methylphenylthiuret mit 2 Mol Phenylhydrazin in alkoh. Lösung erhält man 1-Phenyl-3-amino-5-mercapto-1.2.4-triazol (Bd. XXVI, S. 211),  $\omega$ - $\omega'$ -Dianilino-dithiobiuret(?) (Bd. XV, S. 298), Methylanilin, Ammoniak, Schwefel und Schwefelwasserstoff (FR., B.). — Salze: FR., JÜ. —  $C_8H_7N_2S_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 232°. —  $C_8H_7N_2S_2 + HBr$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. —  $C_8H_7N_2S_2 + HI$ . Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 193°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther.

**5-Äthylanilino-3-imino-1.2.4-dithiazol**, Äthylphenylthiuret  $C_{10}H_{11}N_2S_2 = (C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot C \equiv N$   
 $\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NH} \end{array}$ . Ist nur als Hydrochlorid bekannt. — Hydrochlorid  $C_{10}H_{11}N_2S_2 + HCl$ . B. Beim Kochen von  $\omega$ -Äthyl- $\omega$ -phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 424) mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure (FROMM, BAUMHAUER, A. 361, 320). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 230°. Liefert beim Kochen mit 2 Mol Anilin in alkch. Lösung N-Phenyl-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XII, S. 404).

#### b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$ .

**[5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-**  
 methan  $C_{11}H_{11}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_3C-CH-CH_2-C-CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \quad H_2N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  ist desmotrop mit [5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-imino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-methan, S. 514.

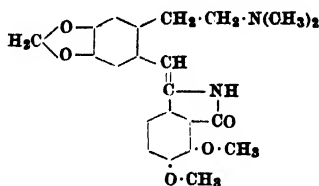
**[5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-benzalamino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-methan**  $C_{15}H_{15}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_3C-CH-CH_2-C-CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \quad C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von rechtsdrehendem [5-Oxo-2.2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-methan (S. 514) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (LAPWORTH, WECHSLER, Soc. 91, 1926). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren oder Alkalien. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser, namentlich in Gegenwart von Säuren, in die Komponenten.

## D. Oxy-oxo-amine.

### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**Aminoderivate des 6.7-Dioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-benzal]-phthalimidins**  $C_{18}H_{16}O_5N$  (S. 524).

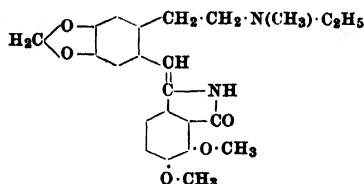
**6.7-Dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-( $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-benzal]-phthalimidin, Methylhydrastimid**  $C_{22}H_{24}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUND, HEIM, B. 23, 2909; F., A. 271, 360. — B. Aus Methylhydrastamid (Bd. XIX, S. 367) beim Lösen in verd. Säuren und Behandeln der entstandenen Salze mit Alkalilauge oder Soda-Lösung (F., H., B. 23, 2899). Beim Kochen von Methylhydrastamid mit 33%iger Kalilauge (FR., H.). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. Hydrastin-jodmethylat (S. 545) mit 10 Tln. ca. 10%igem alkoholischem Ammoniak in einer Druckflasche auf 100° (E. SCHMIDT, Ar. 231, 577). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (F., H.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (F., H.). —  $C_{22}H_{24}O_5N_2 + HCl$ . Scheidet sich aus verd. Salzsäure krystallwasserhaltig ab und schmilzt bei ca. 110–120°; krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die, bei 100° getrocknet, bei 227° schmelzen (F., H.). —  $C_{22}H_{24}O_5N_2 + HI$ . Gelbe Nadeln. F: 233°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol (SCHM.). —  $C_{22}H_{24}O_5N_2 + HNO_3 + H_2O$ . Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 230° (F., H.). Löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser (F., H.). —  $C_{22}H_{24}O_5N_2 + H_2SO_4$  (bei 100°). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (F., H.). —  $2C_{22}H_{24}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Braune Rhomboeder (aus konz. Salzsäure). F: 205° (Zers.) (F., H.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (F., H.).



**Methylhydrastimid-hydroxymethylat**  $C_{23}H_{26}O_5N_2 =$

$H_2C < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C_6H_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \\ CH : C < \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > CO \cdot \end{smallmatrix}$  — Jodid  $C_{23}H_{27}O_5N_2 \cdot I$ . B. Beim Behandeln von Methylhydrastamid (Bd. XIX, S. 367) oder Methylhydrastimid mit Methyljodid (FREUND, HEIM, B. 23, 2903). Rhomboeder mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser), die bei 110–115° wasserfrei sind (F., H.). F: 240–245° (F., H.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Trimethylamin und Hydrastonsäureimid (S. 524) (F., H.; F., A. 271, 364).

**6.7-Dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-( $\beta$ -methyläthylamino-äthyl)-benzal]-phthalimidin, Äthylhydrastimid**  $C_{23}H_{26}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUND, HEIM, B. 23, 2909; F., A. 271, 360, 363. — B. Aus Äthylhydrastamid (Bd. XIX, S. 368) erhält man beim Behandeln mit Säuren die entsprechenden Salze, beim Erhitzen mit Kalilauge die freie Base (F., H., B. 23, 2903). — Hellgelbe Rhomboeder (aus Alkohol). F: 150–151° (F., H.).



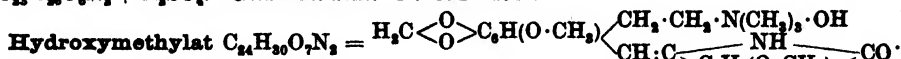
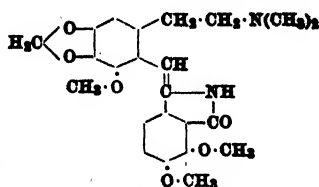
**2-Isoamyl-6.7-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-( $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-benzal]-phthalimidin, Methylhydrastisoamylimid**  $C_{27}H_{34}O_5N_2 =$

$H_2C < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C_6H_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \\ CH : C < \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > CO \cdot \end{smallmatrix}$  B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Methylhydrastisoamylamid (Bd. XIX, S. 367) mit verd. Salzsäure (FREUND, HEIM, B. 23, 2906). —  $2C_{27}H_{34}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$  (bei 105°). Gelbe Krystalle (aus salzsaurer Lösung).



## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

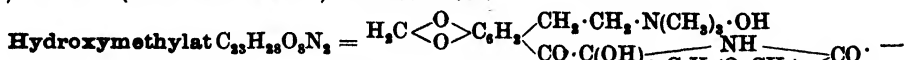
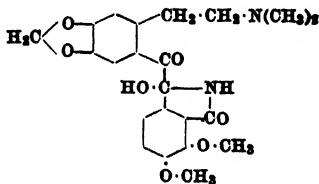
**6,7-Dimethoxy-3-[6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzal]-phthalimidin, Narceinimid, Methylnarkotimid**  $C_{23}H_{26}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von Narcein-amid (Bd. XIX, S. 373) mit verd. Säuren oder Alkalien (FREUND, MICHAELS, A. 286, 249, 251). Beim Schmelzen von Narcein (Bd. XIX, S. 370) mit Harnstoff (BECKVETS, FRIEDRICH, C. 1903 II, 1011). — Gelbliche (FREUND, B. 40, 199) Stäbchen (aus verd. Alkohol) (FREUND, M.). F: 150° (FREUND, M.). — Salze: FREUND, M. —  $C_{23}H_{26}O_6N_2 + HCl$ . Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 239—240°. —  $C_{23}H_{26}O_6N_2 + HNO_3$ . Krystalle. F: 224—225°. Schwer löslich in Wasser. —  $C_{23}H_{26}O_6N_2 + H_2SO_4$ . Gelbe Nadeln. F: 194—195°.



— Jodid  $C_{24}H_{30}O_7N_2 \cdot I$ . *B.* Beim Kochen von Narcein-amid mit Methyljodid in alkoh. Lösung (FREUND, MICHAELS, A. 286, 252). Gelbliche Säulen (aus verd. Alkohol). F: 244° bis 245°. Fast unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit 30%iger Kalilauge in Trimethylamin und Narceinsäureimid (S. 526).

## 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

**3-Oxy-6,7-dimethoxy-3-[4,5-methylenedioxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzoyl]-phthalimidin, „Dioxy-methylhydrastimid“**  $C_{23}H_{24}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Aufkochen einer Lösung von Methylhydrastamid (Bd. XIX, S. 367) in ca. 6%iger Salpetersäure (FREUND, A. 271, 367, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. 30 Tle. lösen sich in 100 Tln. heißem absolutem Alkohol. Löst sich in Wasser nur bei längerem Kochen und anscheinend unter gleichzeitiger Zersetzung. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Beim Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure erhält man Hemipinsäureimid. —  $2C_{23}H_{24}O_7N_2 + 2HCl + PtCl_4$  (bei 110°). Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 203—205°.



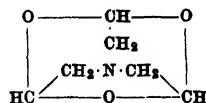
— Jodid  $C_{23}H_{22}O_8N_2 \cdot I$  (bei 120—125°). *B.* Beim Kochen von Dioxy-methylhydrastimid mit Methyljodid in alkoh. Lösung (FREUND, A. 271, 407). Prismen (aus Wasser). F: 190°.

## 19. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 30, 1 N)<sup>1</sup>).

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_nH_{2n-3}O_3N$ .

„Trimorpholin“ („Azparacetaldehyd“)  $C_6H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (WOLFF, MARBURG, A. 363, 186). — B. Beim Eintragen von Triacetylamin (Bd. IV, S. 311) in eiskalte konzentrierte Salzsäure und nachfolgenden Erhitzen auf 60–70° (W., M., A. 363, 184). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). Monoklin prismatisch (PHILLIPP, LINCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 822). Zersetzt sich bei 210–220°. Ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und sublimiert beim Erhitzen. Löslich in ca. 150 Tln. absol. Äther, in 42 Tln. Benzol von 20°, in ca. 40 Tln. kaltem Alkohol, in 20 Tln. kaltem Methanol, in  $4\frac{1}{2}$ –5 Tln. Wasser von 0° und in 2 Tln. Wasser von 80°. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch. — Bleibt beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 100° größtenteils unverändert. Ist gegen die meisten Reagenzien indifferent. —  $C_6H_9O_3N + HCl$ . Monoklin prismatische (PHILLIPP, LINCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 822) Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255–260°. Löslich in 1 Tl. siedendem Wasser, in 3 Tln. Wasser von 18° und 4 Tln. Wasser von 0°; sehr schwer löslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Nitrat. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Zersetzt sich bei 240°. —  $C_6H_9O_3N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus 20%iger Salzsäure). Zersetzt sich bei 220°. —  $2C_6H_9O_3N + 2HCl + HgCl_2$ . Blättchen (aus 20%iger Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 260°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Pikrat  $C_6H_9O_3N + C_6H_3O_7N_3$ . Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 210° (Zers.). Löslich in 150 Tln. Wasser von 0° und in 20 Tln. siedendem Wasser.



Hydroxymethylat  $C_7H_{11}O_3N = C_6H_9O_3N(CH_2)(OH)$ . B. Beim Erwärmen von Trimorpholin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol und Behandeln des entstandenen Jodids mit Silberoxyd in Wasser (WOLFF, MARBURG, A. 363, 192, 194). — Blätter. F: 76° bis 78°. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. —  $C_7H_{11}O_3N \cdot Cl$ . B. Beim Eindampfen der freien Base mit Salzsäure oder beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid in Wasser (W., M.). Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 308°. D: 1,952. Löslich in ca.  $3\frac{1}{2}$  Tln. kaltem und 0,8 Tln. heißem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Quecksilberchlorid Nadeln vom Schmelzpunkt 270°, mit Goldchlorid gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 290°, mit Platinchlorid braungelbe Krystalle, die sich oberhalb 270° zersetzen. —  $C_7H_{11}O_3N \cdot I$ . Blättchen oder Tafeln. Monoklin prismatisch (LIND; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 822). Zersetzt sich oberhalb 270°. D: 2,002. Löslich in ca. 200 Tln. kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1.



**B. Stammkerne  $C_n H_{2n-9} O_3 N$ .**

**Isopiperonaloxim, Piperonalisoxim**  $C_8 H_7 O_3 N = H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} NH$ .

**N-Phenyl-piperonalisoxim**<sup>1)</sup>  $C_{14} H_{11} O_3 N = H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6 H_5$  bezw.

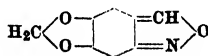
$H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6 H_5$ . B. Beim Erhitzen von Piperonal mit Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von etwas Alkohol auf dem Wasserbad (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] 14 II, 40). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 135°. Wird am Licht erst orangerot, dann braun. Fast unlöslich in Äther.

**N-Aminoformyl-piperonalisoxim, Piperonalisoxim-N-carbonsäureamid, „Piperonalcarbamidoxim“**  $C_9 H_8 O_4 N_2 = H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CO \cdot NH_2$  bezw.

$H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot CH:N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von Piperonal auf eine aus Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung dargestellte Lösung von Isooxyharnstoff (Bd. III, S. 96) bei Gegenwart von etwas Salpetersäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 13, 55). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 156–157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**C. Stammkerne  $C_n H_{2n-11} O_3 N$ .**

**5.6-Methylenedioxy- $\beta\gamma$ -benzisoxazol, 5.6-Methylenedioxy-anthranil**  $C_8 H_5 O_3 N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-Nitro-piperonal mit Zinn und Eisessig (FRIEDLAENDER, SCHREIBER, *B.* 28, 1385). — Nadeln. F: 110,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge wenig 4.5-Methylenedioxy-anthranilsäure (Bd. XIX, S. 359). —  $C_8 H_5 O_3 N + HgCl_2$ . F: 238°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**D. Stammkerne  $C_n H_{2n-19} O_3 N$ .**

**5-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-3-benzyl- $\Delta^2$ -isoxazolin**  $C_{17} H_{15} O_3 N =$   
 $H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIX, S. 142.

**II. Oxo-Verbindungen.****A. Monooxo-Verbindungen.****1. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-11} O_4 N$ .**

**2-Oxo-5-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-oxazolidin, 5-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-oxazolidon-(2)**  $C_{10} H_9 O_4 N = H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} O \cdot CO$ .

**3-Methyl-5-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-thiazolidon-(2)-anil**  $C_{17} H_{15} O_3 N_2 S =$   
 $H_2 C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6 H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} S \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot N \cdot C_6 H_5$ . B. Aus Methylaminomethyl-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIX, S. 336) und Phenylsenföl in alkoh. Lösung (PAULY, NEUKAM, *B.* 41, 4160). — Warzen (aus Alkohol). F: 155°.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 1.

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-13} O_4 N$ .

**4-Oxo-3-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-isoxazolon-(4)**  $C_{10}H_7O_4N =$  
$$\begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} > \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

**3-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $C_{10}H_8O_4N_2 =$   
 $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} > \text{CH}_2$  ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-3-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol, S. 553.

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-15} O_4 N$ .

**5-Oxo-3-methyl-4-piperonyliden-isoxazolin, 3-Methyl-4-piperonyliden-isoxazolon-(5)**  $C_{12}H_9O_4N =$  
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Man mischt

äquimolekulare Mengen Acetessigester, Anilin und konzentrierte wäßrige Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und erhitzt das Reaktionsgemisch mit 1 Mol Piperonal und 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHIFF, BETTI, B. 30, 1337, 1339; G. 27 II, 210). — Goldgelbe Masse (aus Amylalkohol). F: 220°. Sehr schwer löslich in siedendem Amylalkohol, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Behandeln mit warmer verdünnter Natronlauge unter Bildung von Piperonal; beim Versetzen des Gemisches mit Salzsäure entsteht wieder 3-Methyl-4-piperonyliden-isoxazolon-(5).

## 4. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_4 N$ .

**Oxo-Verbindungen  $C_{17}H_{11}O_4N$ .**

**1. 5-Oxo-3-phenyl-4-piperonyliden-isoxazolin, 3-Phenyl-4-piperonyliden-isoxazolon-(5)**  $C_{17}H_{11}O_4N =$  
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Aus Piperonal

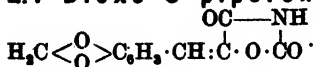
und 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, MEYER, C. r. 146. 639; Bl. [4] 3, 955). — Hellgelbe Blättchen. F: 208—209°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalilösungen. Löslich in Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

**2. 5-Oxo-2-phenyl-4-piperonyliden-oxazolin, 2-Phenyl-4-piperonyliden-oxazolon-(5)**  $C_{17}H_{11}O_4N =$  
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen

von Piperonal mit Hippursäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KROPP, DECKER, B. 42, 1188). Beim Erhitzen von Piperonylidenhippursäure (Bd. XIX, S. 310) mit Essigsäureanhydrid (K., D.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 197,4° (korr.) (K., D.). Leicht löslich in warmem Chloroform und Benzol, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Alkohol, Äther, Petroläther und Wasser (K., D.). — Gibt beim Kochen mit 1%iger Soda-Lösung Piperonylidenhippursäure (K., D.). Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge erhält man Piperonylglyoxylsäure (Bd. XIX, S. 310) (K., D.). Liefert beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von etwas 20%iger Soda-Lösung auf dem Wasserbad Piperonylidenhippursäure-methylester (K., D.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (K., D.).

## B. Dioxo-Verbindungen.

### 2.4-Dioxo-5-piperonyliden-oxazolidin $C_{11}H_9O_2N =$



### N<sup>3</sup>-Phenyl-5-piperonyliden-pseudothiohydantoin $C_{17}H_{13}O_2N_2S =$

$H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-NH}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von N<sup>3</sup>-Phenyl-pseudothiohydantoin mit Piperonal in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 368). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 259—261°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in heißen Alkalilösungen.

### 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-piperonyliden-thiasolidin $C_{17}H_{11}O_2NS =$

$H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot C_6H_5}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CO$ . B. Aus 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin und Piperonal in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 120). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

### 3.N<sup>3</sup>-Diphenyl-5-piperonyliden-pseudothiohydantoin $C_{23}H_{17}O_2N_2S =$

$H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot C_6H_5}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3.N<sup>3</sup>-Diphenyl-pseudothiohydantoin und Piperonal bei Gegenwart von Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 517). — Gelbe Krystalle. F: 160°. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, Äther und Aceton.

### 5-Piperonyliden-rhodanin $C_{11}H_9O_2NS_2 = H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-NH}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CS$ . B. Aus

Rhodanin und Piperonal bei Gegenwart von Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 516) oder bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure in siedender alkoholischer Lösung (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 42; *G.* **36** II, 140). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Bräunt sich bei 245° (A., Z.). Zersetzt sich bei 256—258° (B.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Alkohol und Aceton (A., Z.) sowie in Chloroform und Benzol, leichter in Amylalkohol, Essigsäure und Essigester (B.).

### 3-Methyl-5-piperonyliden-rhodanin $C_{12}H_9O_2NS_2 = H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot CH_3}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CS$

B. Beim Erhitzen von N-Methyl-rhodanin mit Piperonal in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 172). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in heißem Aceton und heißem Eisessig, sehr schwer in Äther und Alkohol.

### 3-Äthyl-5-piperonyliden-rhodanin $C_{13}H_{11}O_2NS_2 = H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot C_2H_5}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CS$

B. analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 177). — Gelbe Nadeln. F: 154°. Leicht löslich in Aceton und in der Hitze in Alkohol, Eisessig und Äther.

### 3-Isohexyl-5-piperonyliden-rhodanin $C_{17}H_{19}O_2NS_2 =$

$H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CS$ . B. Aus N-Isohexyl-rhodanin und Piperonal in siedendem Eisessig (KALUZA, *M.* **30**, 713). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Eisessig.

### 3-Allyl-5-piperonyliden-rhodanin $C_{14}H_{11}O_2NS_2 =$

$H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CS$ . B. Aus Piperonal und N-Allyl-rhodanin in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 511). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Äther und heißem Eisessig.

### 3-Phenyl-5-piperonyliden-rhodanin $C_{17}H_9O_2NS_2 = H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_5 \cdot CH : \overset{OC-N \cdot C_6H_5}{\underset{O}{\parallel}} \cdot S \cdot CS$

B. analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 511). — Gelbe Nadeln. F: 193°. Leicht löslich in Äther und heißem Eisessig, etwas schwerer in siedendem Alkohol.

**3-o-Tolyl-5-piperonyliden-rhodanin**  $C_{18}H_{19}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}<\text{O}>\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\dot{\text{C}}:\text{S}:\dot{\text{C}}\text{S} \end{array}$$
 . B. Bei der Kondensation von N-o-Tolyl-rhodanin mit Piperonal in siedendem Eisessig (STUCHETZ, *M.* 26, 1211). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 190°. Leicht löslich in Aceton, schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Äther.

**3-m-Tolyl-5-piperonyliden-rhodanin**  $C_{18}H_{19}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}<\text{O}>\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\dot{\text{C}}:\text{S}:\dot{\text{C}}\text{S} \end{array}$$
 . B. analog der vorangehenden Verbindung (ANDREASCH, *M.* 29, 405). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton und Äther, unlöslich in Petroläther.

**3-p-Tolyl-5-piperonyliden-rhodanin**  $C_{18}H_{19}O_5NS_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}<\text{O}>\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\dot{\text{C}}:\text{S}:\dot{\text{C}}\text{S} \end{array}$$
 . B. analog der vorangehenden Verbindung (STUCHETZ, *M.* 26, 1214). — Gelbe Krystalle. F: 197°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

**3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-piperonyliden-rhodanin**  $C_{20}H_{17}O_5NS_2 =$

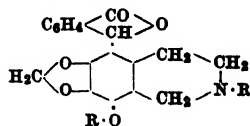
$$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3 \\ \text{H}_3\text{C}<\text{O}>\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\dot{\text{C}}:\text{S}:\dot{\text{C}}\text{S} \end{array}$$
 . B. Aus nicht näher beschriebenem N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-rhodanin und Piperonal in siedendem Eisessig (KALUZA, *M.* 30, 705). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Eisessig und Petroläther.

## C. Oxy-oxo-Verbindungen.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**8-Oxy-6.7-methylenedioxy-5-[phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18}H_{19}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

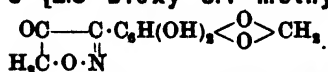
**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-5-[phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „Hydrokotarnin-phthalid“  $C_{20}H_{21}O_5N$ , s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *B.* 45 [1912], 1175. — B. Beim Eintragen eines Gemisches von Hydrokotarnin (S. 470) und Phthalaldehydsäure in kalte, ca. 73%ige Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 29, 186). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (L.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol mit alkal. Reaktion (L.). —  $C_{20}H_{21}O_5N + HI$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L.). —  $2C_{20}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbliche Flocken (L.).



### 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

**a) Oxy-oxo-Verbindungen**  $C_nH_{2n-13}O_6N$ .

**4-Oxo-3-[2.5-dioxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-isoxazolin, 3-[2.5-Dioxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol-4(1H)**  $C_{10}H_7O_6N =$

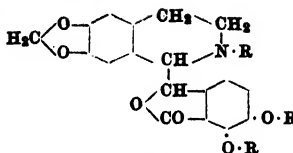


**3-[2.5-Dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol-4(1H)-oxim**

$C_{12}H_{13}O_6N =$   $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}=\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2<\text{O}>\text{CH}_2$  ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-3-[2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol, S. 554.

b) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-21}O_6N$ .

**6.7-Methyldioxy-1-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18}H_{15}O_6N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).



**2-Methyl-6.7-methyldioxy-1-(6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3))-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrastin**  $C_{21}H_{21}O_6N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ )<sup>1)</sup>. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ELJKMAN, *R.* **5**, 290; FREUND, WILL, *B.* **20**, 90; F., *A.* **271**, 345. — V. Neben Berberin, Canadin und anderen Alkaloiden in den Wurzeln von *Hydrastis canadensis* (DURAND, *Am. J. Pharm.* **23** [1851], 112; PERRINS, *Pharm. J.* [2] **3** [1862], 546; MAHLA, *Am. J. Sci.* [2] **36** [1863], 57; POWER, *Pharm. J.* [3] **15** [1884/85], 297; F., WILL, *B.* **19**, 2798; **20**, 90; LINDE, *Ar.* **236**, 696). — Isolierung aus *Hydrastis*-Wurzel: WILHELM, *Ar.* **226**, 331. Durch Äther wird der gegebenenfalls mit Soda-Lösung durchfeuchteten Droge fast reines Hydrastin entzogen (SCHAUB in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 215; R. SEKA in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 579; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 341). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (WÜLFING, *B.* **19**, 2798; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 959). Brechungsindices der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 378; *Fr.* **43**, 165.  $n_D^{20}$ : 1.32° (Po.; F., WILL, *B.* **19**, 2798; WILHELM, *Ar.* **226**, 332), 132—133° (BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1142), 135° (MA.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 120,3 Tln. Alkohol (Po.), bei 18—20° in 197,3 Tln. Äther, in 11,25 Tln. Benzol, in 24,7 Tln. Essigester, in 1366 Tln. Petroläther (Kp: 59° bis 64°), in 810,9 Tln. Tetrachlorkohlenstoff und in 30000 Tln. Wasser (B., M.; vgl. a. Po.). Ultraviolett Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 617.  $[\alpha]_D^{20}$ : —57,5° (Chloroform;  $c = 3$ ), —66,3° (Chloroform,  $c = 6$ ) (ELJKMAN, *R.* **5**, 294);  $[\alpha]_D^{25}$ : —67,8° (Chloroform;  $c = 2,5$ ), +127,3° (verd. Salzsäure; 1 Hydrastin:2 HCl;  $c = 4$ ) (F., WILL, *B.* **19**, 2799). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 20°: ca.  $10^{-7}$  (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysengrad des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **95**, 762; vgl. indessen KOLTHOFF, *Bio. Z.* **162** [1925], 344).

Bei der Destillation von Hydrastin im Wasserstoffstrom entstehen 6.7-Dimethoxy-phthalid (Mekonin; Bd. XVIII, S. 89) und Trimethylamin(?) (E. SCHMIDT, *Ar.* **226**, 64); 6.7-Dimethoxy-phthalid tritt auch beim Schmelzen von Hydrastin mit Harnstoff auf (FREICHES, *Ar.* **241**, 269). Hydrastin liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure bei 50—60° (FREUND, WILL, *B.* **19**, 2800; **20**, 90), mit Braunstein oder Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (E. SCHMIDT, WILHELM, *Ar.* **226**, 347, 359; vgl. FREUND, WILL, *B.* **19**, 2800) oder mit Chromsäure (E. SCH., WILH., *Ar.* **226**, 362) Hydrastinin (S. 465) und Opiansäure. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entstehen Hemipinsäure und Nicotinsäure (E. SCH., WILH., *Ar.* **226**, 353). Gibt bei 3—4-stdg. Kochen mit verd. Salpetersäure Hydrastinsäure (S. 545) (FREUND, WILL, *B.* **20**, 94). Hydrastin wird durch Zink oder Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam und absoluten Alkohol nicht reduziert (E. SCH., WILH., *Ar.* **226**, 343). Liefert bei der Einw. von Jod in siedendem Alkohol Opiansäure und das Perjodid des 6.7-Methyldioxy-isochinolin-hydroxymethylats(?) (S. 466) (E. SCH., *Ar.* **226**, 67). Gibt bei der Kalischmelze Protocatechusäure und Ameisensäure (POWER, *Pharm. J.* [3] **15**, 299; WILHELM, *Ar.* **226**, 332). Verhalten bei vorsichtigem Erhitzen mit Kaliumhydroxyd: FREUND, WILL, *B.* **19**, 2801. Einw. von Methylenjodid auf Hydrastin: F. SCHMIDT, *Ar.* **226**, 255. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid eine Verbindung  $C_{23}H_{23}O_7N$  (S. 545) (E. SCH., *Ar.* **226**, 65). — Hydrastin ist geschmacklos, die Salze schmecken bitter, brennend und scharf (MAHLA, *Am. J. Sci.* [2] **36** [1863], 58). Über die physiologischen Wirkungen des Hydrastins vgl. G. JOACHIMOGLU, E. KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 2. Bd., 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1121; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 264; MARFORI, *Ar. Pth.* **27**, 161. Die medizinische Verwendung des Hydrastins beruht auf der von kleinen Dosen erzeugten Gefäßkontraktion; in der Therapie der Uterusblutungen ist es heute weitgehend durch Hydrastinin verdrängt (HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Bd. I [Berlin 1930], S. 1491). Hydrastin wird vom Hund nach intravenöser Injektion unverändert im Harn ausgeschieden (MAR., *Ar. Pth.* **27**, 174).

<sup>1)</sup> Hydrastin enthält 2 asymmetrische Kohlenstoff-Atome, so daß 4 optisch-aktive und 2 Racemformen zu erwarten sind. Über stereoisomere Modifikationen des Hydrastins vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] HOPE, PYMAN, REMFRY, ROBINSON, *Soc.* **1931**, 236; MARSHALL, PYMAN, ROBINSON, *Soc.* **1934**, 1315. Das natürliche Hydrastin wird von MARSHALL, PYMAN, ROBINSON als 1-β-Hydrastin bezeichnet.

Über Nachweis und Bestimmung von Hydrastin vgl. R. SEKA in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, IV. Bd., 1. Hälfte [Wien 1933], S. 580. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird beim Erwärmen violett, bei Zusatz von Mangandioxyd erst gelb, dann kirschrot, carminrot und zuletzt blaß orange gelb; Hydrastin löst sich in Vanadinschwefelsäure mit orangeroter, in konz. Salpetersäure mit orange gelber Farbe (SEKA). Über Farbreaktionen des Hydrastins vgl. ferner v. HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 160; LYONS, *Ar.* 224, 635; WILHELM, *Ar.* 226, 333, 334 Anm.; VITALI, *Fr.* 31, 594; WANGERIN, C. 1903 I, 58; LABAT, *Bl.* [4] 5, 742, 743. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung der Krystalle: KLEY, *R.* 22, 378; *Fr.* 43, 165. Prüfung des Hydrochlorids auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 352. Gravimetrische Bestimmung in Hydrastis-Wurzel und in Hydrastis-Extrakt: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe, S. 243, 580; vgl. a. PUCKNER, C. 1908 II, 266. Bestimmung durch Fällung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung als Perjodid (s. u.) und jodometrische Titration: GORDIN, PRESCOTT, *Ar.* 237, 441; C. 1899 II, 122; vgl. SEKA. Bestimmung durch Fällung als Pikrolonat: MATTHES, RAMMSTEDT, *Ar.* 245, 127; vgl. WARREN, WEISS, *J. biol. Chem.* 3 [1907], 331.

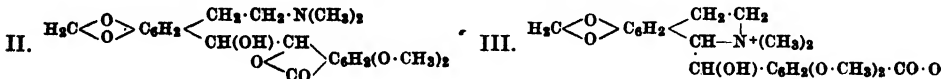
$C_{22}H_{21}O_6N + HCl$ . Mikrokrystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Chloroform (E. SCHMIDT, *Ar.* 228, 53). —  $C_{22}H_{21}O_6N + HBr$ . Mikrokrystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Chloroform; in Wasser etwas schwerer löslich als das Hydrochlorid (SCH., *Ar.* 228, 54). —  $C_{22}H_{21}O_6N + HI$ . Gelblichbraunes, mikrokrystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SCH., *Ar.* 228, 54). —  $C_{22}H_{21}O_6N + HI + 5I$ . Dunkelbraunes Pulver. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Alkohol + Chloroform (GORDIN, PRESCOTT, *Ar.* 237, 440; C. 1899 II, 122). —  $C_{22}H_{21}O_6N + H_2SO_4$ . Sehr hygroskopisch (SCH., *Ar.* 228, 55). —  $C_{22}H_{21}O_6N + HCl + AuCl_3$ . Orange gelb, amorph. Sintert bei 116°, schmilzt bei 132° (SCH., *Ar.* 228, 55). —  $3C_{22}H_{21}O_6N + 2Ca(H_2PO_4)_2$  (?). Amorph. F: 126—128° (NORTON, NEWMAN, *Am. Soc.* 19, 839). Leicht löslich in Alkohol, löslich in ca. 10 Tln. kaltem Wasser. —  $C_{22}H_{21}O_6N + HCl + SnCl_4$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure) (WILHELM, *Ar.* 226, 343, 344). —  $2C_{22}H_{21}O_6N + 2HCl + PtCl_4$ . Fleischfarbenes Pulver. Läßt sich nicht umkrystallisieren (W., *Ar.* 226, 335). — Pikrat  $C_{22}H_{21}O_6N + C_6H_5O_2N_3 + H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (W., *Ar.* 226, 337). — Pikrolonat  $C_{22}H_{21}O_6N + C_{10}H_8O_5N_4$ . Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220° (WARREN, WEISS, *J. biol. Chem.* 3, 337; C. 1907 II, 1345); zersetzt sich bei 225° (MATTHES, RAMMSTEDT, *Ar.* 245, 117).

Hydrastinsäure  $C_{22}H_{21}O_6N$  (vielleicht unreine Apophyllensäure; vgl. Bd. XXII, S. 158). B. Bei 3—4-stdg. Kochen von Hydrastin mit verd. Salpetersäure (FREUND, WILL, B. 20, 94). — Krystalle (aus Wasser). F: 232° (Zers.). —  $AgC_6H_5O_4N$ . Nadeln.

Verbindung  $C_{22}H_{23}O_7N$ . B. Beim Kochen von Hydrastin mit Acetylchlorid (E. SCHMIDT, *Ar.* 228, 65). — Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit blaugrüner Fluorescenz. Unlöslich in verd. Mineralsäuren.

#### Hydrastin - hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_7N$ .

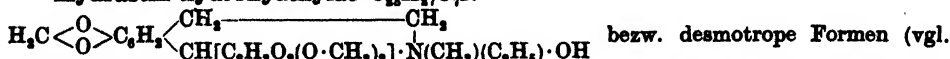
Formel I bezw. II bezw. III. Zur Konstitution vgl. FREUND, A. 271, 350; RABE, MC MILLAN, A. 377 [1910], 249. — B. Das Jodid entsteht aus Hydrastin und Methyljodid (FREUND, WILL, B. 19, 2799; FR., ROSENBERG, B. 23, 404; F. SCHMIDT, *Ar.* 228, 223); man erhält die freie Base durch Behandeln des in heißem Wasser gelösten Jodids mit Silberoxyd (FR., W.; F. SCH., *Ar.* 228,



225) oder (neben des-Methylhydrastin) durch Behandeln des Chlorids mit Kalilauge (FR., R.). — Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 242° (FR., R.), 214—215° (F. SCH.). — Die freie Base geht beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser in Methylhydrastein (Bd. XIX, S. 366) über (F. SCH., *Ar.* 228, 225, 248). Das Chlorid und das Jodid liefern bei der Einw. von Kalilauge je nach den Bedingungen des-Methylhydrastin (Bd. XIX, S. 340) und die freie Base (FR., R., B. 23, 405; F. SCH., *Ar.* 228, 226) oder Methylhydrastein (FR., R., B. 23, 408). Das Jodid gibt bei der Einw. von Ammoniak je nach den Bedingungen Methylhydrastein-amid (Bd. XIX, S. 367) (E. SCHMIDT, *Ar.* 231, 576; FR., HEIM, B. 23, 2897; D. R. P. 58394; *Frdl.* 3, 972) oder Hydrastsäure-methylimid (S. 516) (E. SCH., *Ar.* 231, 577).

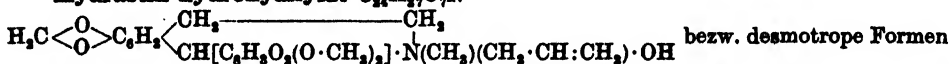
Die freie Base reagiert nicht mit Methyljodid (Fr., R., B. 23, 406; Fr., A. 271, 350). Beim Erhitzen des Jodids mit 33%iger Methylamin-Lösung und Alkohol im Rohr auf 100° entsteht Methylhydrastin-methylamid (Bd. XIX, S. 367) (Fr., H., B. 23, 2904). — Jodid  $C_{22}H_{24}O_6N \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 208° (FREUND, WILL, B. 19, 2799; Fr., ROSENBERG, B. 23, 405), 202—205° (F. SCHMIDT, Ar. 228, 223). — Chlorosaurat  $C_{22}H_{24}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 183—184° (F. SCH., Ar. 228, 224). — Chloroplatinat  $2C_{22}H_{24}O_6N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelb, amorph. F: 204—205° (F. SCH., Ar. 228, 224). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (Fr., R., B. 23, 406).

Hydrastin-hydroxyäthylat  $C_{22}H_{27}O_7N =$



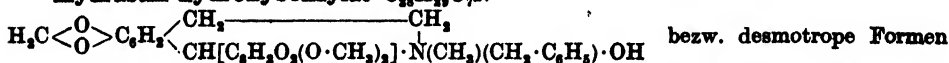
Hydrastin-hydroxymethylat). B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Hydrastin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (WILHELM, Ar. 226, 341; vgl. POWER, Pharm. J. [3] 15 [1884], 297); man erhält die freie Base durch Behandeln des in Wasser gelösten Jodids mit Silberoxyd (W., Ar. 226, 341). — Krystalle mit  $2\frac{1}{2} H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 225—226° (W.), 225° (FREUND, ROSENBERG, B. 23, 411). — Beim Zufügen von Kalilauge zu einer heißen wäßrigen Lösung des Jodids entsteht des-Äthylhydrastin (Bd. XIX, S. 431) (W., Ar. 226, 339 Anm.; E. SCHMIDT, Ar. 228, 71; F., R.; vgl. ELJEMAN, R. 5, 292). Das Jodid liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak Äthylhydrastamid (Bd. XIX, S. 368) (F., HEIM, B. 23, 2902; D. R. P. 58394; Frdl. 3, 972). — Jodid  $C_{22}H_{26}O_6N \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (HOEFINGHOFF, C. 1869 II, 249; Z. Kr. 20, 308; SCHERBE, Ar. 226, 338; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 959). F: 205—206° (W., Ar. 226, 338). — Chlorosaurat  $C_{22}H_{26}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelb, amorph. F: 110° (W., Ar. 226, 340). — Chloroplatinat  $2C_{22}H_{26}O_6N \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellrötlich, amorph. F: 274° (W., Ar. 226, 340).

Hydrastin-hydroxyallylat  $C_{24}H_{29}O_7N =$



(vgl. Hydrastin-hydroxymethylat). — Jodid  $C_{24}H_{31}O_6N \cdot I$ . B. Aus Hydrastin und überschüssigem Allyljodid in siedendem Alkohol (FREUND, PHILIPS, B. 23, 2910). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193°. Gibt mit 1 Mol Kalilauge in heißer wäßriger Lösung des-Allylhydrastin (Bd. XIX, S. 431).

Hydrastin-hydroxybenzylat  $C_{28}H_{33}O_7N =$

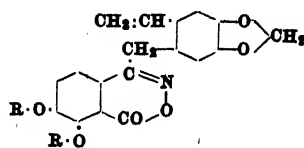


(vgl. Hydrastin-hydroxymethylat). B. Das Jodid entsteht aus Hydrastin und Benzyljodid in heißem Alkohol; zur Isolierung der freien Base setzt man das Jodid mit Silberchlorid zum Chlorid um und behandelt dieses mit feuchtem Silberoxyd (FREUND, LUTZE, B. 26, 2488, 2489). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 194°. — Das Jodid gibt beim Erwärmen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge des-Benzylhydrastin (Bd. XIX, S. 431). — Jodid  $C_{28}H_{35}O_6N \cdot I$ . Gelbliche Krystallmasse (aus Wasser). F: 177°.

## e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_6N$ .

3'.4'-Dioxy-6-oxo-3-[4.5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-[benzo-1'.2':4.5-(1.2-oxazin)]<sup>1)</sup>  
 $C_{18}H_{13}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

3'.4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[4.5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-[benzo-1'.2':4.5-(1.2-oxazin)], Anhydrohydrastonsäureoxim  $C_{20}H_{15}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CH_3$ ). B. Aus dem Jodmethylat des Anhydro-[methylhydrasteinoxims] (S. 553) bei Einw. von siedender Kalilauge (FREUND, A. 271, 358, 395). — Hellgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 184—185°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.



<sup>1)</sup> Zur. Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

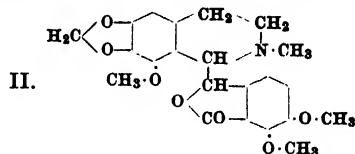
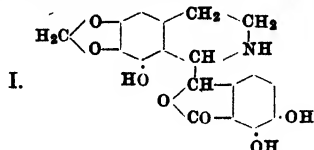
### 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-21} O_7 N$ .

##### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18} H_{15} O_7 N$ .

1. **8-Oxy-6,7-methyldioxy-1-[6,7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{18} H_{15} O_7 N$ , Formel I.

2. **Methyl-8-methoxy-6,7-methyldioxy-1-[6,7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{22} H_{23} O_7 N$ , Formel II. Diese Verbindung kann infolge



der Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in vier optisch-aktiven und zwei racemischen Modifikationen auftreten. Sämtliche Modifikationen sind nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] bekannt geworden; man bezeichnet die aktiven Modifikationen als d- und l- $\alpha$ -Narkotin und d- und l- $\beta$ -Narkotin, die beiden racemischen Modifikationen als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gnoskopin (vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **99** [1911], 775; HOPE, R., *Soc.* **105** [1914], 2085; MARSHALL, PYMAN, R., *Soc.* **1934**, 1315).

a) l- $\alpha$ -Narkotin, gewöhnlich schlechthin als **Narkotin** bezeichnet,  $C_{22} H_{23} O_7 N$ , Formel II.

#### Geschichtliches; Konstitution.

Narkotin wurde 1803 von DEROSNE (*A. ch.* [1] **45**, 274) im Opium aufgefunden und von ROBIQUET (*A. ch.* [2] **5** [1817], 281) und SERTÜRNER (*Gilberts Ann. Phys.* **59** [1818], 63) als von Morphin verschiedenes Alkaloid erkannt. Die Bezeichnung „Narkotin“ tritt anscheinend zuerst bei MAGENDIE (*Journ. de physiologie expérimentale* **1** [1821], 32; *J. Pharm.* **7** [1821], 232; vgl. a. ROBIQUET, *Journ. de physiologie expérimentale* **1**, 31; *J. Pharm.* **7**, 232) auf. — Das „Opianin“ von HINTERBERGER (*A. 77*, 207; *J. pr.* [1] **56**, 151) wurde von HESSE (*A. 178*, 241) mit Narkotin identifiziert. — Die Zusammensetzung des Narkotins ist erst 1863 von MATTHIESSEN, FOSTER (*Soc.* **16**, 343; *A. Spl.* **1**, 330; **2**, 377) richtig ermittelt worden. Vgl. a. HESSE, *A. Spl.* **8**, 285. Die heute gültige Konstitutionsformel des Narkotins wurde von FREUND, BECKER (*B.* **36**, 1527; vgl. a. F., *Z. ang. Ch.* **23**, 2472) begründet.

#### Vorkommen; Darstellung.

V. Im Opium (DEROSNE, *A. ch.* [1] **45**, 274; ROBIQUET, *A. ch.* [2] **5**, 281; **51**, 226; *Journ. de physiologie expérimentale* **1** [1821], 31; *J. Pharm.* **7** [1821], 232; **17** [1831], 637; *A. 2*, 268; **5**, 83; SERTÜRNER, *Gilberts Ann. Phys.* **59** [1818], 57; PELLETIER, *A. ch.* [2] **50**, 242, 248, 269; *A. 5*, 151, 169; *J. Pharm.* **18** [1832], 622; BRANDES, *A. 2*, 276; MERCK, *A. 21*, 202; vgl. a. HINTERBERGER, *A. 77*, 207; *J. pr.* [1] **56**, 151; HESSE, *A. 178*, 241). Der Narkotin-Gehalt verschiedener Opiumsorten (durchschnittlich 4–10%) zeigt starke Schwankungen: vgl. C. WEHMER, Die Pflanzensstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1929], S. 380; vgl. a. THOMS, *Ber. d. sch. pharm. Ges.* **17** [1907], 58. — In reifen Mohnsamenkapseln (WINKLER, *Buchners Repert. Pharm.* **59** [1837], 27; DESCHAMPS, *C. r.* **58**, 541). — Über die Isolierung von Narkotin aus Opium und Trennung von anderen Opiumalkaloiden vgl. z. B. HESSE, *A. Spl.* **8**, 284; J. SCHWYZER, Die Fabrikation der Alkaloide [Berlin 1927], S. 45, 66; H. EMDE in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 190, 195; R. SEKA in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 611.

#### Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (SCHABUS, zit. in *Groth, Ch. Kr.* **5**, 958). Brechungsindizes der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. Narkotin ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). F: 176°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts (HESSE, *A. Spl.* **8**, 288; *A. 178*, 243). D: 1,374–1,395 (SCHRODER, *B.* **13**, 1075). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2643,8 kcal/Mol (LEROY, *C. r.* **129**, 222; *A. ch.* [7] **21**, 113). 1 Tl. löst sich bei 16° in 166 Tln. Äther; sehr leicht



löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol (HESSE, *A. Spl.* 8, 286). Sehr schwer löslich in Wasser; Löslichkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol und in reinem und alkoholhaltigem Äther: BRANDES, *A.* 2, 284; vgl. a. DUFLOS, *Schweigg. J. Chem. Phys.* 61 [1831], 115. 100 Tle. kalter Isoamylalkohol lösen 0,325 Tle., 100 Tle. kaltes Benzol 4,614 Tle. Narkotin (KUBLY, *Pharm. Ztschr. f. Rußland* 1866, 463). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten in Benzol: BERTRAND, MEYER, *A. ch.* [8] 17, 512, 513.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-185,0^\circ$  (97%iger Alkohol;  $p = 0,7$ ),  $-207,35^\circ$  (Chloroform;  $p = 2-5$ ),  $+47,0^\circ$  (1 Mol Narkotin und 2 Mol HCl in Wasser;  $p = 2$  für Narkotin),  $+50,0^\circ$  (1 Mol Narkotin und 10 Mol HCl in Wasser;  $p = 2$  für Narkotin),  $+104,5^\circ$  (1 Mol Narkotin und 2 Mol HCl in 80%igem Alkohol;  $p = 2$  für Narkotin) (HESSE, *A.* 176, 193);  $[\alpha]_D$ :  $-229^\circ$  (Benzol),  $+62^\circ$  (wäßr. Oxalsäure-Lösung) (DOTT, *Pharm. J.* [3] 14 [1883/84], 582). Über das Drehungsvermögen in neutralen und sauren Lösungen vgl. a. BOUCHARDET, *A. ch.* [3] 9, 224. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 617. Wärmetönung der Auflösung in verd. Salzsäure: LEROY. Narkotin wird aus sauren Lösungen durch Äther (PLÜGG, *Ar.* 224, 998) und durch Chloroform (SIMMER, *Ar.* 244, 678) extrahiert und durch Natriumacetat gefällt (PL., *Ar.* 224, 1004). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $20^\circ$ : ca.  $8 \times 10^{-4}$  (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* 95, 761).

#### Chemisches und physiologisches Verhalten.

Narkotin zersetzt sich bei längerem Erhitzen bis auf  $220^\circ$  (WÖHLER, *A.* 50, 21). Gibt bei der Destillation im Wasserstoffstrom Mekonin (Bd. XVIII, S. 89) und Trimethylamin (E. SCHMIDT, *Ar.* 228, 63). Geht beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf  $130^\circ$  in  $\alpha$ -Gnoskopin (S. 550) über (H. SMITH, T. SMITH, *Pharm. J.* [3] 23 [1892/93], 795). Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure  $\alpha$ -Gnoskopin, Nornarcein (Bd. XIX, S. 369), Kotarnin (S. 475) und Mekonin (RABE, *B.* 40, 3283). Erhitzt man Narkotin mit 2–3 Tln. Harnstoff zu lebhaftem Sieden, bis die Schmelze in Wasser klar löslich ist, so entsteht Mekonin; bei kürzerer Reaktionsdauer oder niedrigerer Temperatur bildet sich  $\alpha$ -Gnoskopin (FRERICHS, *Ar.* 241, 260, 267). Narkotin gibt bei der Oxydation mit Mangandioxyd und verd. Schwefelsäure Opiansäure (Bd. X, S. 990) und Kotarnin (WÖHLER, *A.* 50, 1, 19; MATTHIESSEN, FOSTER, *Soc.* 16, 345) und geringe Mengen Hydrokotarnin (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 580). Opiansäure und Kotarnin entstehen auch beim Kochen von Narkotinchloroplatinat mit Wasser (BLYTH, *A.* 50, 36). Narkotin gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Kotarnin, Opiansäure, Hemipiansäure, Mekonin und eine in Nadeln krystallisierende Substanz, die beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniak-Entwicklung Opiansäure liefert (ANDERSON, *A.* 86, 188). Bei der Einw. von Jod auf Salze des Narkotins in siedendem verdünntem Alkohol entstehen Opiansäure, das Perjodid des Tarkoninmethyläthers (S. 478) (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 444; ROSER, *A.* 245, 316) und das Perjodid des Bz-Jod-tarkoninmethyläthers (S. 481) (Ro.). Bei 6–7-stdg. Erhitzen von Narkotin mit Wasser auf  $140^\circ$  oder bei längerem Kochen mit granuliertem Zink und verd. Salzsäure entstehen Mekonin, geringe Mengen Hydrokotarnin und andere Produkte (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 582, 584; vgl. a. RABE, McMILLAN, *B.* 43 [1910], 803; *A.* 377, 247). Einw. von Wasser auf Narkotin bei  $240-260^\circ$ : REYNOSO, *C. r.* 34, 799; *A.* 83, 103. Über Produkte, die durch Verseifung der Methoxygruppen beim Erhitzen von Narkotin mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entstehen, vgl. MATTHIESSEN, *Pr. Roy. Soc.* 17 [1868/69], 337; *A. Spl.* 7, 60; RYGH, *Z. ang. Ch.* 45 [1932], 308. Beim Aufkochen von Narkotin mit konz. Kalilauge scheidet sich „narkotinsäures Kalium“ als ein in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe leicht lösliches Öl ab; bei längerem Kochen der sehr verdünnten wäßrigen Lösung wird Narkotin regeneriert (WÖHLER, *A.* 50, 25; vgl. a. RABE, McMILLAN, *A.* 377, 243). Löst sich in Kalkmilch oder Barytwasser beim Erwärmen; die Lösungen geben an Äther kein Narkotin ab, scheiden aber auf Zusatz von Ammoniumchlorid Narkotin aus (HESSE, *A. Spl.* 8, 287). Gibt bei längerem Kochen mit Barytwasser Mekonin, Methylamin und Kohlendioxyd (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 582). Beim Schmelzen von Narkotin mit Kaliumhydroxyd bei  $200-210^\circ$  entsteht Normekonin-monomethyläther (Bd. XVIII, S. 89) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 307); über ein beim Schmelzen von Narkotin mit Kaliumhydroxyd auftretendes Amin vgl. WERTHEIM, *A.* 73, 208. Liefert bei Behandlung mit einem unterhalb  $30^\circ$  hergestellten Gemisch von konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid Narkotinsulfonsäure (S. 552), bei Behandlung mit einem bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion erwärmten Gemisch von konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid Acetylnarkotin (S. 552) (KNOLL & Co., D. R. P. 188054, 188056; C. 1907 II, 2001, 2002; *Frdl.* 8, 1161, 1162).

Über die physiologischen Wirkungen des Narkotins vgl. E. STARKENSTEIN in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1020 bis 1025; vgl. a. v. SCHROEDER, *Ar. Pth.* 17, 103.

## Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Narkotin im Opium: R. SEKA in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 615. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb und wird bei gelindem Erwärmen erst orangerot, dann carminrot, bei starkem Erhitzen (bis zum beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure) erst blaviolett, dann schmutzig rotviolett (HUSEMANN, *A.* **128**, 309; HESSE, *A. Spl.* **8**, 286). Löst sich in konz. Schwefelsäure, der eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, mit blutroter Farbe (COUERBE, *A. ch.* [2] **59**, 162; *A.* **17**, 175). Weitere Farbreaktionen: MECKE, *C.* **1899** II, 684; WANGERIN, *C.* **1903** I, 58; II, 772; REICHARD, *C.* **1906** II, 1290; *P. C. H.* **48**, 44; LABAT, *Bl.* [4] **5**, 742, 743. — Zur Bestimmung von Narkotin im Opium verfährt man im Prinzip nach folgender Methode: Opium wird mit kalter 1%iger Salzsäure behandelt; durch Extraktion der salzsauren Lösung mit Chloroform gewinnt man Narkotin, Papaverin und Thebain; aus der salzsauren Lösung dieser drei Alkaloide fällt Natriumacetat Narkotin und Papaverin, die durch Behandeln ihrer Benzol-Lösung mit kalter alkalischer Kalilauge getrennt werden können; hierbei geht nur Narkotin als „narkotinsäures“ Salz in Lösung, aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 90° Narkotin regeneriert wird (ANNELER, Festschrift E. CHR. BARELL [Basel 1936], S. 344; vgl. a. A., *Ar.* **258** [1920], 130).

## Salze des Narkotins.

Über basische Narkotinhydrochloride vgl. BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 164. —  $C_{22}H_{23}O_7N + HCl$ . Krystallisiert nach BECKETT, WRIGHT (*Soc.* **28**, 583) mit  $4H_2O$ , von denen  $3\frac{1}{2}$  bei 100° abgegeben werden, nach DOTT (*Pharm. J.* [3] **14** [1883/84], 581) mit  $1H_2O$ , nach LEROY (*A. ch.* [7] **21**, 114) mit  $3H_2O$ , von denen 2 bei langem Aufbewahren an der Luft abgegeben werden. —  $C_{22}H_{23}O_7N + HI + 2I$ . Schwarze Tafeln oder Blättchen. Schmilzt bei 109–120° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **2**, 443). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Gibt beim Kochen mit verd. Alkohol Opiansäure und das Perjodid des Tarkoninmethyläthers. —  $C_{22}H_{23}O_7N + H_2SO_4 + 4H_2O$ . Krystalle. Gibt  $1H_2O$  bei 100°, den Rest bei höherer Temperatur ab (D., *Pharm. J.* [3] **14**, 581). —  $2C_{22}H_{23}O_7N + H_2Cr_2O_7$ . Gelber, anscheinend krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 70–80° (HESSE, *A. Spl.* **8**, 289). —  $C_{22}H_{23}O_7N + HCl + AuCl_3$ . Schmilzt unscharf bei ca. 140° (LITERSCHIED, THIMME, *A.* **334**, 55). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser (HINTERBERGER, *A.* **82**, 311). —  $2C_{22}H_{23}O_7N + 2HF + TiF_4 + 3H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser; leicht löslich in Fluorwasserstoffsäure (SCHAEFFER, *Am. Soc.* **30**, 1864). —  $C_{22}H_{23}O_7N + HCl + FeCl_3$ . Orangefarben, undeutlich krystallinisch. Sintert und schmilzt allmählich von ca. 75° an (SCHOLTZ, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **18**, 48; *C.* **1908** I, 1466). Löst sich in warmem Wasser schwerer als in kaltem. —  $2C_{22}H_{23}O_7N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelblich, amorph (HE., *A. Spl.* **8**, 288; vgl. BLYTH, *A.* **50**, 32). — Acetat  $3C_{22}H_{23}O_7N + C_2H_3O_2 + H_2O(?)$ . Krystalle (D.). — Salz des Methyl-äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-siliciums (Bd. XVI, S. 904). Krystalle (aus wäßr. Aceton). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 70° und 85° (KIPPING, *Soc.* **91**, 747).  $[\alpha]_D^{20}$ : +40,7° (Methanol; c = 2,3). — Salz der Cyanursäure (Bd. XXVI, S. 239)  $C_{22}H_{23}O_7N + C_3H_3O_3N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. F: ca. 175° (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] **38**, 229). Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

[1- $\alpha$ -Narkotin]-hydroxymethylat  $C_{22}H_{27}O_8N =$   

$$H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H(O \cdot CH_2) \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH[C_6H_5(O \cdot CH_2)_2] \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 545). B. Das Jodid entsteht aus Narkotin und Methyljodid (ROSER, *A.* **247**, 168; FRANKFORTER, KELLER, *Am.* **22**, 63). — Beim Einleiten von Wasserdampf in ein Gemisch aus dem Chlorid und 1 Mol Natronlauge entsteht Narcein (Bd. XIX, S. 370) (R.; FRA., K.; vgl. FREUND, FRA., *A.* **277**, 23). Das Jodid gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak Narceinamid (Bd. XIX, S. 373) (FREUND, *A.* **286**, 250; vgl. FREUND, HEIM, D. R. P. 58394; *Frdl.* **3**, 972). — Chlorid. B. Aus dem Jodid durch Umsetzung mit Silberchlorid in Wasser (R.) oder durch Behandeln mit Chlorwasser (FRA., K.). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). — Jodid. B. s. o. Öl. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (R.). — Perjodid  $C_{22}H_{23}O_7N \cdot I + 2I$ . B. Neben dem Chlorid beim Behandeln des Jodids mit Chlorwasser (FRA., K., *Am.* **22**, 66). Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Unlöslich in kaltem Wasser und in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Chloroform. — Chloroplatinat  $2C_{22}H_{23}O_7N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); fast unlöslich in Wasser (R.). Amorphes Pulver; F: 221°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FRA., K.).

[1- $\alpha$ -Narkotin]-hydroxyäthylat  $C_{24}H_{28}O_5N =$   

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$$
 bzw. desmotrope Formen  
 (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 545). B. Das Bromid und das Jodid entstehen bei der Einw. von Äthylbromid bzw. Äthyljodid auf Narkotin (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 167; ROSEB, *A.* 247, 173). — Die Halogenide wurden nicht krystallinisch erhalten. Die beim Behandeln des Chlorids mit Natronlauge entstehende freie Base wandelt sich beim Kochen mit Wasser in Homonarcein (Bd. XIX, S. 374) um (R.). — Chloroplatinat  $2\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Amorph (B., W.).

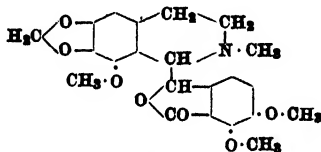
Methoxymethyl- [1- $\alpha$ -narkotiniumhydroxyd]  $C_{24}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N} =$   

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$$
 bzw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 545). — Chlorid  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$ . B. Aus Narkotin und Chlordimethyläther in Chloroform + Äther (LITTELSCHIED, THIMME, *A.* 334, 55). Blättchen. F:  $210^\circ$  (Zers.).

o-Xylylen-bis- [1- $\alpha$ -narkotiniumhydroxyd]  $C_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_2 =$   

$$\left\{ \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{OH} \cdot \text{CH}_2) \right\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$$
 bzw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 545). — Dibromid  $[\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_2]\text{Br}_2$ . B. Aus Narkotin und o-Xylylenbromid in Alkohol bei 5–6-stdg. Kochen (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 206). Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei  $140^\circ$  rot, schmilzt bei  $160$ – $162^\circ$ . Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

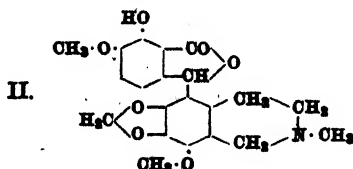
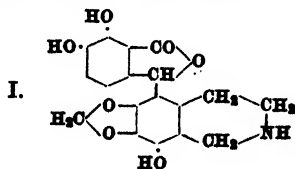
b) dl- $\alpha$ -Narkotin.  $\alpha$ -Gnoskopin  $C_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. V. Im Opium (T. SMITH, H. SMITH, *Pharm. J.* [3] 9 [1878/79], 82; 23 [1892/93], 794). — B. Aus l- $\alpha$ -Narkotin beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf  $130^\circ$  (SM., SM., *Pharm. J.* 23, 795), beim Kochen mit verd. Essigsäure (RABE, *B.* 40, 3283) und bei nicht zu langem Erhitzen mit Harnstoff auf unterhalb  $220^\circ$  liegende Temperaturen (FREIERICH, *Ar.* 241, 267). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Chloroform + Alkohol). F:  $232$ – $233^\circ$  (R., *B.* 40, 3286). Optisch inaktiv (R.). Löslich in 1500 Tln. kaltem Alkohol (SM., SM., *Pharm. J.* [3] 9, 82). — Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure Kotarnin, Nornarcein und Mekonin (R.); Mekonin entsteht auch beim Verschmelzen von  $\alpha$ -Gnoskopin mit Harnstoff bei  $220^\circ$  (F., *Ar.* 241, 268). Gibt beim Erwärmen mit Mangandioxyd und verd. Schwefelsäure Kotarnin und Opiansäure (SM., SM., *Pharm. J.* [3] 23, 795). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure dieselben Farbreaktionen wie l- $\alpha$ -Narkotin (SM., SM., *Pharm. J.* [3] 23, 795). —  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N} + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Verwittet an der Luft; zerfällt bei  $120^\circ$  in die Komponenten (SM., SM., *Pharm. J.* [3] 23, 795).



$\alpha$ -Gnoskopin-hydroxymethylat  $C_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N} =$   

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2] \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$$
 bzw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 545). — Jodid. B. Aus  $\alpha$ -Gnoskopin und überschüssigem Methyljodid im Rohr bei  $100^\circ$  (FREIERICH, *Ar.* 241, 268). Krystallinisch. Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge Narcein (Bd. XIX, S. 370).

2. 8-Oxy-6,7-methylenedioxy-5-[6,7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin  $C_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$ , Formel I.

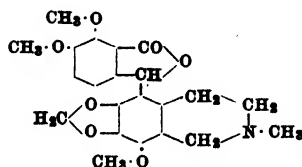


2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-5-[7-oxy-6-methoxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, Methylnorisonarkotin  $C_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *B.* 45 [1912], 1175. — B. Aus Hydrokotarnin

(S. 470) und Methyläthernopiansäure beim Behandeln mit kalter 73%iger Schwefelsäure (LIEBERMANN, B. 29, 2042). — Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (aus Benzol). Die benzolhaltige Substanz schmilzt bei 149—151°, die benzolfreie bei 209° (Zers.) (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser mit schwach alkal. Reaktion (L.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (L.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (L.). — C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N + HCl. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L.). — NaC<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N. Krystalle (aus Isoamylalkohol). Löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion, unlöslich in Alkohol (L.). — 2C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Gelber Niederschlag (L.).

**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-5-[6,7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolin,**

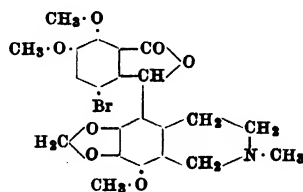
Isonarkotin C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUND, Z. ang. Ch. 22, 2472; FR., FLEISCHER, B. 45 [1912], 1175. — B. Aus Hydrokotarnin (S. 470) und Opiansäure beim Behandeln mit 73%iger Schwefelsäure in der Kälte (LIEBERMANN, B. 29, 184), mit Zinkchlorid und Eisessig (L., B. 29, 2040 Anm. 2) oder mit rauchender Salzsäure bei 60—70° (KEESTEN, B. 31, 2099). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 194° (L.; K.). Leicht löslich in siedendem Alkohol mit stark alkal. Reaktion, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (L.) und in Ligroin (K.). Unlöslich in Alkalien (L.; K.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren; löst sich in siedendem Barytwasser allmählich unter Öffnung des Lactonrings (L.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (L.). — C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N + HCl + 2H<sub>2</sub>O. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L.). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser (L.). — C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Bräunlicher Niederschlag (L.). — 2C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Gelblicher Niederschlag (L.). — Salz der d-Weinsäure C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> +  $\frac{3}{2}$ H<sub>2</sub>O. Nadeln. F: ca. 180° (BANDOW, B. 30, 1745). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Salz der l-Weinsäure C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> +  $\frac{3}{2}$ H<sub>2</sub>O. Blättchen. F: ca. 180° (B.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Salz der dl-Weinsäure C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + aq(?). Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (B.).



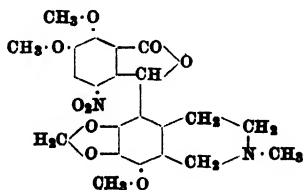
Isonarkotin-hydroxymethylat C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·OH. B. analog der nachfolgenden Verbindung (BANDOW, B. 30, 1746). — Gelbliche, sehr zerfließliche Masse. — Jodid C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N·I. Nadeln. F: 212°. — 2C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N·Cl + PtCl<sub>4</sub>.

Isonarkotin-hydroxyäthylat C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·OH. B. Das Jodid entsteht aus Isonarkotin und Äthyljodid in siedendem Alkohol; man erhält die freie Base durch Behandeln des in Wasser gelösten Jodids mit Silberoxyd (BANDOW, B. 30, 1746). — Sehr zerfließliche Masse. — Chlorid C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N·Cl. Gelblich, amorph. — Jodid C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N·I. Krystalle. F: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat 2C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N·Cl + PtCl<sub>4</sub>. Orangegelber, amorpher Niederschlag.

**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-5-[4-brom-6,7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolin,** Bromisonarkotin C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>NBr, s. nebenstehende Formel. B. Aus Hydrokotarnin und Bromopiansäure durch Behandlung mit 73%iger Schwefelsäure in der Kälte (LIEBERMANN, B. 29, 2041). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in verd. Essigsäure Isonarkotin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

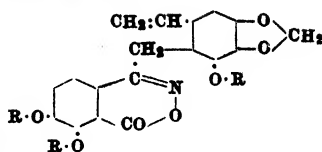


**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-5-[4-nitro-6,7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolin,** Nitroisonarkotin C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von Hydrokotarnin und Nitroopiansäure mit starker Schwefelsäure (LIEBERMANN, B. 29, 2042). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.



b) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-23}O_7N$ .

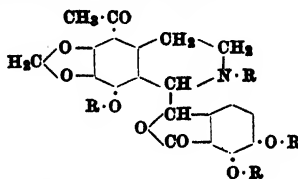
**3',4'-Dioxy-6-oxo-3-[6-oxy-4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>**  
 $C_{18}H_{13}O_7N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).



**3',4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]**, Anhydro-[narceonsäure-oxim]  $C_{21}H_{15}O_7N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). B. Aus Narceonsäure (Bd. XIX, S. 322) und Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Eisessig (FREUND, A. 286, 254). — Gelbliche Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). F: 201—202°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig.

## 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

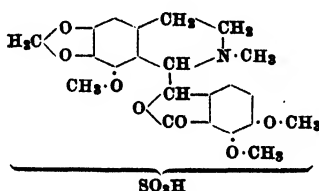
**8-Oxy-6,7-methylenedioxy-5-acetyl-1-[6,7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**  $C_{20}H_{17}O_8N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).



**2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-5-acetyl-1-[6,7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin**, Acetylnarkotin  $C_{24}H_{25}O_8N$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. GADAMER, VON DER BRUCK, Ar. 261 [1923], 121. — B. Man läßt auf 1- $\alpha$ -Narkotin bei 80° ein Gemisch von Acetanhydrid und 100%iger Schwefelsäure einwirken, das man bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion erwärmt hat (KNOLL & Co., D. R. P. 188055; C. 1907 II, 2002; Frl. 8, 1161). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159—161° (K. & Co.), 158° (G., v. D. B., Ar. 261, 136). Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien (K. & Co.).

## III. Sulfonsäuren.

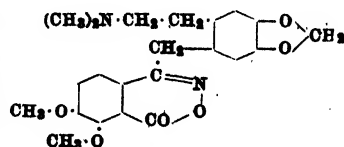
**Narkotinsulfonsäure**  $C_{24}H_{23}O_{10}NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 1- $\alpha$ -Narkotin mit einem unterhalb 30° hergestellten Gemisch von 100%iger Schwefelsäure und Acetanhydrid (KNOLL & Co., D. R. P. 188054; C. 1907 II, 2001; Frl. 8, 1162). — Pulver. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser (mit saurer Reaktion) sowie in Alkalien.



## IV. Amine.

## Oxy-oxo-amine.

**3',4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[4,5-methylenedioxy-2-( $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>**, Anhydro-[methylhydrastin-oxim]  $C_{22}H_{25}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Wasser auf Methylhydrastin (Bd. XIX, S. 366) (FREUND, A. 271, 391; E. SCHMIDT, Ar. 231, 562) und auf des-Methylhydrastin (Bd. XIX, S. 430) (SCH., Ar. 231, 561). — Tafeln (aus Wasser), Blättchen mit  $1C_2H_5O$  (aus Alkohol). F: 158° (F.), 158—159° (SCH.). Löslich in ca. 5 Tln. siedendem absolutem Alkohol (F.). Löslich in Alkalien (F.). — Bei längerem Aufbewahren einer mit Natrium-

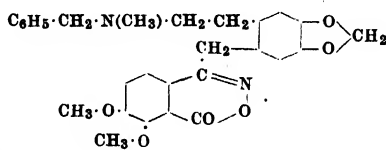


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

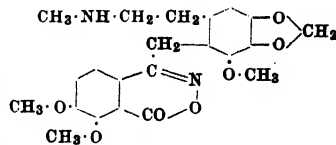
carbonat übersättigten und filtrierten wäßrigen Lösung des Hydrochlorids entsteht Methylhydrastein-oxim (Bd. XIX, S. 366) (SCH.). —  $C_{23}H_{24}O_6N_2 + HCl$ . Nadeln (F.). —  $C_{23}H_{24}O_6N_2 + HCl + 3H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). F: 221° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol (SCH.). —  $C_{23}H_{24}O_6N_2 + H_2SO_4 + C_6H_5O$ . Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 80°, ist bei 90° geschmolzen, zersetzt sich von 110° an (F.). —  $C_{23}H_{24}O_6N_2 + HNO_3$ . Prismen (aus absol. Alkohol), wasserhaltige Tafeln (aus Wasser) (F.).

**Hydroxymethylat**  $C_{23}H_{28}O_7N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O_2N(O \cdot CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ . — Jodid  $C_{23}H_{27}O_6N_2 \cdot I + 2H_2O$ . B. Aus Anhydro-[methylhydrastein-oxim] und Methyljodid in siedendem Alkohol (FREUND, A. 271, 394). Prismen (aus Wasser). F: 155–156°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Gibt bei Einw. von siedender Kalilauge 3',4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)] (S. 546) und Trimethylamin.

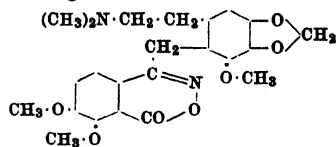
**3',4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[4,5-methylenedioxy-2-(β-methylbensylamino-äthyl)-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>**, Anhydro-[bensylhydrastein-oxim]  $C_{23}H_{28}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Benzylhydrastein (Bd. XIX, S. 369) mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (FREUND, LUTZE, B. 26, 2489). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.



**3',4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β-methylamino-äthyl)-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>**, Anhydro-nornarceinoxim  $C_{23}H_{24}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Nornarcein (Bd. XIX, S. 369) mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (RABE, B. 40, 3285). — Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Silbercarbonat entsteht Nornarceinoxim. —  $C_{23}H_{24}O_7N_2 + HCl + C_6H_5O$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Der Krystallalkohol wird erst bei 10-stgd. Erhitzen auf 105° vollständig abgegeben. Färbt sich am Licht gelb.



**3',4'-Dimethoxy-6-oxo-3-[6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzyl]-[benzo-1',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>**, Anhydro-narceinoxim  $C_{23}H_{26}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Narcein (Bd. XIX, S. 370) mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (FREUND, A. 277, 52). Aus Narceinoxim bei kurzem Kochen mit Salzsäure (F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171–172°. Färbt sich bei 100–110° gelb. — Gibt bei kurzem Kochen mit Kalilauge Narceinoxim. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 206–208°.



## V. Hydroxylamine.

### A. Monohydroxylamine.

**4-Hydroxylamino-3-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol** bzw. **3-[3,4-Methylenedioxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim**  $C_{10}H_8O_4N_2 =$

$HO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} CH_2$  bzw.  $HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} CH_2$  <sup>2)</sup>. B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Methyl-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4659)

<sup>1)</sup> Zur Stollungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

<sup>2)</sup> Wird nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PONZIO (P., TORRES, G. 59, 463; P., CARTA-SATTA, G. 60, 154) als 5-Oxy-4-imino-

**3-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazolin**  $HN : C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} CH_2$  aufgefaßt.  
 $HO \cdot HC \cdot O \cdot N$

(ANGELI, *B.* 25, 1962; *G.* 22 II, 487). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigester). F: 185° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; Aceton und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Löslich in Alkalilauge; durch Kohlendioxyd fällbar. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung oder beim Erwärmen mit verd. Säuren Piperonylsäurenitril. Liefert mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig eine Verbindung  $C_{22}H_{19}O_5N_4$  (s. u.).

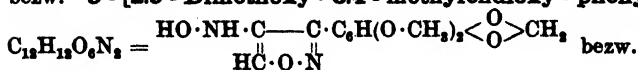
Monoacetylderivat  $C_{15}H_{19}O_5N_2 = [C_{10}H_7O_4N_2]CO \cdot CH_3$ . Das Mol.-Gew. ist in Eisessig kryoskopisch bestimmt. — *B.* Durch Erwärmen von 4-Hydroxylamino-3-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (ANGELI, *B.* 25, 1962; *G.* 22 II, 488). — Blättchen (aus Aceton). F: 129°.

Monobenzoylderivat  $C_{17}H_{19}O_5N_2 = [C_{10}H_7O_4N_2]CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln von 4-Hydroxylamino-3-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ANGELI, *B.* 25, 1963; *G.* 22 II, 489). — Krystalle (aus Aceton). F: 146° (Zers.).

Verbindung  $C_{22}H_{19}O_5N_4$ . *B.* Aus 4-Hydroxylamino-3-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol und überschüssigem Phenylhydrazin in heißem Eisessig (ANGELI, *G.* 22 II, 490). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: ca. 168°.

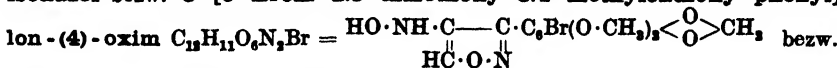
## B. Oxy-hydroxylamine.

4-Hydroxylamino-3-[2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol bzw. 3-[2.5-Dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxasolon-(4)-oxim



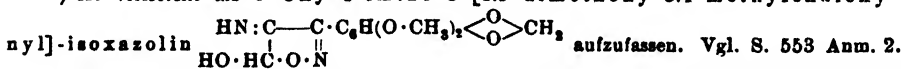
1). *B.* Durch Einw. von heißer alkoholischer Kalilauge auf Methyl-[2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4660) (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 II, 498). — Fast farblose Nadeln (aus Essigester). F: 168—170° (Zers.).

4-Hydroxylamino-3-[6-brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazol bzw. 3-[6-Brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxasolon-(4)-oxim

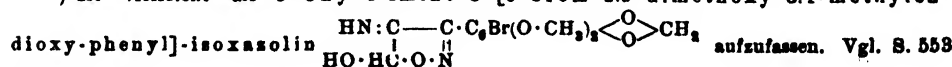


2). *B.* Beim Kochen von Methyl-[6-brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4660) mit alkoh. Kalilauge (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 II, 507). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128°.

<sup>1)</sup> Ist vielleicht als 5-Oxy-4-imino-3-[2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazolin



<sup>2)</sup> Ist vielleicht als 5-Oxy-4-imino-3-[6-brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylen-

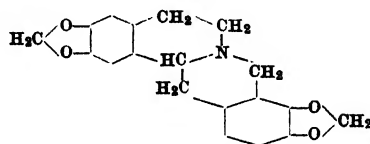


## 20. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 4 O, 1 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_n H_{2n-21} O_4 N$ .

**2.3;11.12-Bis-methyldioxy-berbin, Tetrahydrocoptisin**  $C_{15}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

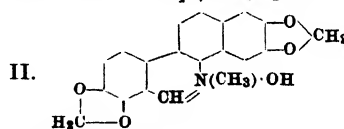
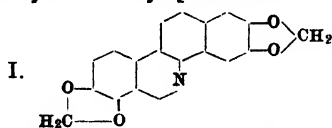


**Linksdrehende Form. Stylopin.** Zur Konstitution vgl. KITASATO, *C.* **1926** II, 2727; **1927** II, 1963; SPÄTH, POSEGA, *B.* **62** [1929], 1029; Go, *J. pharm. Soc. Japan* **50** [1930], 125; *C.* **1931** I, 791; SP., JULIAN, *B.* **64** [1931], 1131. Da die in der Literatur für Stylopin angegebenen Eigenschaften mit den entsprechenden Eigenschaften des l-Tetrahydrocoptisins übereinstimmen, sieht Go beide Verbindungen als identisch an. — *V.* In der Wurzel von *Stylophorum diphyllum* Nutt. (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 16). — *Darst.* aus *Stylophorum diphyllum* und Trennung von Sanguinarin(?), Chelidonin, Protopin und Diphyllin: SCH., W. — Krystalle. *F*: 202° (SCH., W.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -315,2° (Alkohol) (SCH., W.). Sehr leicht löslich in Eisessig; schwer löslich in verd. Säuren (SCH., W.). — Hydrochlorid. Krystalle (SCH., W.). — Chloroplatinat. Gelb (SCH., W.).

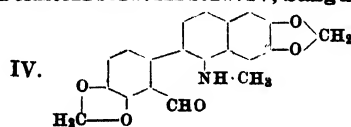
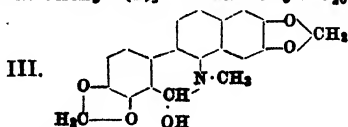
**Stylopin-hydroxyäthylat**  $C_{21}H_{23}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_{19}H_{17}O_4$ . — Jodid  $C_{21}H_{23}O_4N \cdot I$ . *B.* Aus Stylopin und Äthyljodid bei 130° (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 17). Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F*: 255°. Bleibt beim Behandeln mit Kalilauge unverändert.

#### B. Stammkerne $C_n H_{2n-27} O_4 N$ .

**7.8;6'.7'-Bis-methyldioxy-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin]<sup>2)</sup>, 7.8;4'.5'-Bis-methyldioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenanthridin]<sup>2)</sup>**  $C_{15}H_{11}O_4N$ , Formel I.



**2-Methyl-7.8;6'.7'-bis-methyldioxy-[naphtho-1'.2':3.4-isochinoliniumhydroxyd]** bzw. **2-Methyl-1-oxy-7.8;6'.7'-bis-methyldioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin]** bzw. **5.6-Methyldioxy-2-[6.7-methyldioxy-1-methyl-amino-naphthyl-(2)]-benzaldehyd**  $C_{20}H_{15}O_5N$ , Formel III bzw. IV, Sanguinarin.



<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

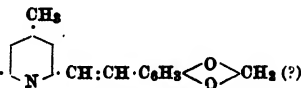


Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, WINTERFELD, *Ar.* 262 [1924], 461; GA., STICHEL, *Ar.* 262, 488; SPÄTH, KUFFNER, *B.* 64 [1931], 373, 374, 1123, 2034. — V. In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* L. (DANA, *Berzelius' Jahresber.* 9, 221; SCHIEL, *A.* 42, 233; NASCHOLD, *J. pr.* [1] 106, 386; E. SCHMIDT, *Ar.* 231, 137, 145, 158; R. FISCHER, *Ar.* 239, 410, 416), von *Chelidonium majus* L. (SCHM., *Ar.* 231, 136; 239, 396) und sehr wahrscheinlich auch in der Wurzel von *Stylophorum diphyllum* Nutt. (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* 35, 7, 20). Isolierung aus *Sanguinaria canadensis* und Reindarstellung: SCHM., *Ar.* 231, 146; F., *Ar.* 239, 410; G., W., *Ar.* 262, 462; G., St., *Ar.* 262, 489, 493, 495. Vgl. a. Darstellung von Chelidonin, s. u. — Farblose Krystalle (aus Äther). Reines Sanguinarin schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 242—243°, bei schnellerem Erhitzen bei 266° (G., St., *Ar.* 262, 496). Liefert beim Umkrystallisieren aus alkoholhaltigen Lösungsmitteln ein Alkoholat vom Schmelzpunkt 195—197° (G., St.; vgl. F., *Ar.* 239, 416). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln<sup>1)</sup> (SCHM., *Ar.* 231, 158). — Physiologische Wirkung<sup>1)</sup>: H. MEYER, *Ar.* 231, 143; A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1101. — Mikrochemische Reaktionen<sup>1)</sup>: BOLLAND, *M.* 29, 988. — Die Salze sind kupferfarben (G., St.). Angaben über Salze des Sanguinarins, denen vermutlich die entsprechenden Salze des Chelerythrins beigemengt waren: SCHM., *Ar.* 231, 161.

### C. Stammkerne $C_nH_{2n-20}O_4N$ .

#### 4-Methyl-2.6-bis-[3.4-methylen-dioxy-styryl]-pyridin(?)

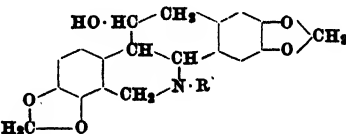
$C_{24}H_{19}O_4N$ , s. nebenstehende Formel.  $H_2C<\text{O}>C_6H_4:CH:CH\cdot\text{N}^+\cdot CH:CH\cdot C_6H_4<\text{O}>CH_2(?)$   
B. Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethylpyridin mit einem großen Überschuß von Piperonal auf 170° (BRAMSCH, *B.* 42, 1195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. —  $C_{24}H_{19}O_4N + HCl + HgCl_2$ . Rotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 236—237°.



## II. Oxy-Verbindungen.

#### 3'-Oxy-7.8;6'.7'-bis-methylenedioxy-1.2.3.4.3'.4'-hexahydro-[naphtho-1'.2':3.4-iso-chinolin]<sup>2)</sup> $C_{19}H_{17}O_6N$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

2-Methyl-3'-oxy-7.8;6'.7'-bis-methylenedioxy-1.2.3.4.3'.4'-hexahydro-[naphtho-1'.2':3.4-iso-chinolin], Chelidonin  $C_{20}H_{19}O_6N$ , s. obenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 257 [1919], 298; 262 [1924], 250; G., DIETHELE, *Ar.* 262, 260; G., WINTERFELD, *Ar.* 262, 452; v. BRUCHHAUSEN, BERSCH, *B.* 63 [1930], 2520, 2522; 64 [1931], 947; SPÄTH, KUFFNER, *B.* 64, 370, 2035. — V. In den Wurzeln, im Kraut und in den unreifen Samenkapseln des Schöllkrauts (*Chelidonium majus* L.) (PROBST, *A.* 29, 123; vgl. REULING, *A.* 29, 131). In den Wurzeln von *Stylophorum diphyllum* Nutt. (E. SCHMIDT, *Ar.* 228, 623; SELLE, *Ar.* 228, 96). — Isolierung aus *Chelidonium majus*: P., *A.* 29, 122, 124; SE., *Ar.* 228, 461; aus *Stylophorum diphyllum*: SE., *Ar.* 228, 98; SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* 35, 8, 11. — Darst. Chelidonin wird aus zerkleinerten getrockneten Wurzeln und Rhizomen von *Chelidonium majus* durch Ausziehen mit Alkohol oder Freisetzen der Alkaloide mit Soda und Extraktion mit Chloroform, Methylenchlorid oder Äther gewonnen; man führt die Alkaloide in schwefelsaure Lösung über, macht ammoniakalisch, nimmt mit viel Äther auf und reinigt die nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Basen mehrfach über die Chloride; die Basen werden schließlich mit Tierkohle in alkoh. Lösung entfärbt und mit Wasser gefällt;



<sup>1)</sup> Die Angaben über Sanguinarin in der Literatur bis 1. I. 1910 (Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs) beziehen sich auf Gemische aus Sanguinarin und Chelerythrin (vgl. GADAMER, WINTERFELD, *Ar.* 262 [1924], 462).

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

das gegenseitige Mengenverhältnis der Alkaloide (neben Chelidonin finden sich u. a. Sanguinarin, Chelerythrin und Protopin) ist je nach Vegetationsbedingungen und Jahreszeit sehr verschieden und die Ausbeute an Chelidonin sehr wechselnd (Chem. Fabrik MERCK, Priv.-Mitt.). — Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol) (HENSCHKE, *Ar.* 226, 631, 636). Monoklin (LUEDCKE, *Ar.* 226, 626; 226, 105). Ist triboluminescent (SCHL., WA., *B.* 35, 10). Wird bei 125° krystallwasserfrei (SE., *Ar.* 228, 101; vgl. WINTGEN, *Ar.* 239, 439). Schmilzt bei 135° (SE., *Ar.* 228, 100), 135—136° (EJIKMAN, *R.* 3, 191; WINTGEN), 136° (SCHL., WA., *B.* 35, 12). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (H.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +115,4° (96%iger Alkohol; p = 2);  $[\alpha]_D^{25}$ : +117,4° (Chloroform; p = 2) (WINTGEN). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (H.).

Bleibt beim Kochen mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung unverändert (HENSCHKE, *Ar.* 226, 643). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine konz. Lösung von Chelidonin in verd. Schwefelsäure erhält man Chelidonin-N-oxyd (s. u.) (WINTGEN, *Ar.* 239, 438, 444; vgl. GADAMER, THEISSEN, *Ar.* 262 [1924], 578). Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entstehen Kohlendioxyd, Oxalsäure und Methylamin (H.). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) erhält man außerdem eine rote, harzartige Substanz (Nitroverbindung?) (H.). Läßt man übersättigtes Brom auf eine Lösung von Chelidonin in verd. Schwefelsäure einwirken, so entsteht ein Perbromid, das beim Behandeln mit warmem Alkohol oder mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Bromchelidonin übergeht (WIN.). Beim Erhitzen von Chelidonin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° tritt Verkohlungen ein (SELLE, *Ar.* 228, 105). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *C.* 1904 I, 1224; vgl. WILL, *A.* 35, 113) oder bei der Destillation mit Zinkstaub (SCHL., WA., *C.* 1904 I, 1224) Kohlendioxyd, Ammoniak und Methylamin. Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (SCHL., WA., *C.* 1904 I, 1224). Einw. von Acetanhydrid auf Chelidonin: H.; WIN.; GADAMER, *Ar.* 257 [1919], 298; G. und Mitarbeiter, *Ar.* 262 [1924], 266, 470, 579. — Die Lösungen schmecken stark bitter (PROBST, *A.* 29, 123). Physiologische Wirkung: MEYER, *Ar.* 228, 106; 231, 142; Mercks *Jahresber.* 1915, 79; A. HEFFTER, *Handbuch der experimentellen Pharmakologie*, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1095. Chelidoninsalze wirken narkotisch und sind als Analgetika bei Magen- und Darm-schmerzen, Magengeschwüren und -karzinomen und bei Lebertumoren empfohlen worden (Chem. Fabrik MERCK, Priv.-Mitt.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst gelb und geht über Braun und Kirschrot zuletzt in Violett über (H.; SE.). Gibt mit Guajacol und konz. Schwefelsäure eine carminrote Färbung (BATTANDIER, *C. r.* 120, 270; *Bl.* [3] 13, 446). Weitere Farbreaktionen: v. KÜGELGEN, *Fr.* 24, 166; BA. Fällungen mit Metallsalzen: v. K.; H.; SE.; BOLLAND, *M.* 29, 990. — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HCl. Krystalle (aus Wasser) (H.; SE.; SCHL., WA., *B.* 35, 14). Löslich in 325 Tln. Wasser von 18° (P.). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HBr. Prismen (TYRER, *Apoth. Ztg.* 12 [1897], 442). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HI. Farblose Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich unter dem Einfluß von Licht und Luft rasch gelb (WIN.). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HI + 3I. Hellrote Nadeln (SCHL., WA., *B.* 35, 16). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HI + 5I(?). Schwarze Krystalle (SCHL., WA., *B.* 35, 16). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Zerfließliche Krystalle (aus absol. Alkohol).  $[\alpha]_D^{25}$ : +90,9° (Wasser; c = 2) (WIN.). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HNO<sub>3</sub>. Krystalle (aus Wasser) (SCHL., WA., *B.* 35, 14). Schwer löslich in Wasser (H.). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Ty.; WIN.). — C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Rote Nadeln (aus Alkohol) (H.; SE.; SCHL., WA., *B.* 35, 14). — 2C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (H.; SE.). Nadeln (aus Methanol) (SCHL., WA., *B.* 35, 15).

**O-Acetyl-chelidonin** C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N = CH<sub>3</sub>·NC<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>(O·CO·CH<sub>3</sub>). Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 257 [1919], 299; 262 [1924], 250. — B. Aus Chelidonin beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (WINTGEN, *Ar.* 239, 440; vgl. TYRER, *Apoth. Ztg.* 12 [1897], 442). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161° (Wi.), 161° (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *C.* 1904 I, 1224).  $[\alpha]_D^{25}$ : +110° (GA., DIETERLE, *Ar.* 262, 266). Löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (SCH., WA.). — C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N + HCl. Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure) (Ty.). — C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Gelber, amorpher Niederschlag. F: 155° (Wi.). — 2C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Gelblicher, amorpher Niederschlag. F: 204° (Ty.; Wi.).

**O-Benzoyl-chelidonin (P)** C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N = CH<sub>3</sub>·NC<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>(O·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(?). B. Beim Erhitzen von Chelidonin mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad (TYRER, *Apoth. Ztg.* 12 [1897], 442; WINTGEN, *Ar.* 239, 442). — Krystalle. F: 210—211° (Wi.), 212° (Ty.), 217° (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *C.* 1904 I, 1224). Sehr schwer löslich (Ty.). — C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub> (Ty.).

**Chelidonin-N-oxyd** <sup>1)</sup> C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O)NC<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>(OH). B. Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine konz. Lösung von Chelidonin in verd. Schwefelsäure (WINTGEN,

<sup>1)</sup> Früher als Oxychelidonin bezeichnet.

Ar. 239, 444; vgl. GADAMER, THEISSEN, Ar. 262 [1924], 578). — Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O (W.). Schmilzt noch nicht bei 250° (W.). Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in verd. Alkohol (W.). Löslich in verd. Schwefelsäure (W.). — Liefert bei Einw. von schwefliger Säure oder naszierendem Wasserstoff Chelidonin zurück (W.). Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung kein Jod ab (W.).

Chelidonin-hydroxyäthylat C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N = (HO)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)NC<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>(OH). B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Chelidonin mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf ca. 130° (HENSCHKE, Ar. 226, 636; SCHLOTTERBECK, WATKINS, B. 35, 15). Das Chlorid entsteht aus dem Jodid beim Schütteln der Lösung in verd. Alkohol mit Silberchlorid (H.). Versuche zur Isolierung der freien Base: H. — Chlorid C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N·Cl. Krystalle (H.). — Jodid C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N·I. Nadeln (aus Alkohol-Äther) (H.; SCH., W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther (H.). — Chlorosaurat C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N·Cl + AuCl<sub>3</sub>. Gelbrotes, amorphes Pulver (H.). — Chloroplatinat 2C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N·Cl + PtCl<sub>4</sub>. Hellgelbes, amorphes Pulver (H.).

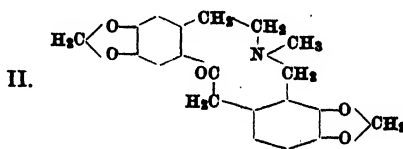
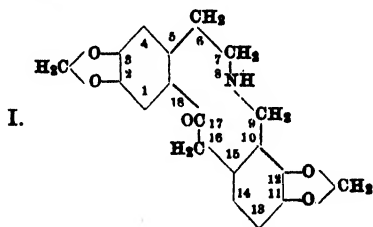
Bromchelidonin C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>NBr. Zur Konstitution vgl. GADAMER, WINTERFELD, Ar. 262 [1924], 452. — B. Bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser auf eine Lösung von Chelidonin in verd. Schwefelsäure und Behandeln des ausgeschiedenen Perbromids in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure oder bei bloßem Erwärmen der alkoh. Perbromid-Lösung (WINTGEN, Ar. 239, 443). — Krystalle (aus Essigester). F: 230—231° (WINTGEN; G., WINTER.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +134,1° (Chloroform; c = 1) (G., WINTER.). Löslich in verd. Mineralsäuren (WINTGEN). — C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>NBr + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Gelbes, amorphes Pulver. F: 157—158° (WINTGEN). — 2C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>NBr + 2HCl + PtCl<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Blaßgelber, amorpher Niederschlag. F: 231° (WINTGEN).

### III. Oxo-Verbindungen.

#### Oxo-Verbindungen C<sub>22</sub>H<sub>22-21</sub>O<sub>6</sub>N.

1. 2,3;11,12-Bis-methylendioxy-17-oxo-8,17-des-dihydro-berbin C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, Formel I.

8-Methyl-2,3;11,12-bis-methylendioxy-17-oxo-8,17-des-dihydro-berbin, Protopin C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N, Formel II. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform be-



stimmt (HOPFGARTNER, M. 19, 186). — Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, DANKWORTT, Ar. 250 [1912], 593, 610; PERKIN, Soc. 109 [1916], 875; G., v. BRUCHHAUSEN, Ar. 260 [1922], 110; R. D. HAWORTH, P., Soc. 1926, 1770.

V. Protopin kommt in geringer Menge in verschiedenen Papaveraceen-Arten vor. Es wurde gefunden in der Wurzel und im Kraut von *Eschscholtzia californica* Cham. (E. SCHMIDT, Ar. 239, 401, 402; R. FISCHER, Ar. 239, 423; F., TWEEDEN, C. 1903 I, 345). In der Rinde und dem Holz von *Bocconia frutescens* Willd. (BATTANDIER, C. r. 120, 1276). In der Wurzel und im Kraut von *Bocconia cordata* Willd. (*Macleya cordata*) (MURRILL, SCHLOTTERBECK, B. 33, 2802; Pharm. J. 65, 34; C. 1900 II, 387; SCHL., BLUME, C. 1905 II, 1682; vgl. EIJKMAN, R. 3, 183; HOPFGARTNER, M. 19, 179, 183). Im Kraut und in der Wurzel von *Glaucium luteum* Scop. (SCHM., Ar. 239, 401, 402; F., Ar. 239, 429). In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* L. (SCHM., Ar. 231, 145, 150; 239, 401). In der Wurzel des Schöllkrauts (*Chelidonium majus* L.) (SELLE, Ar. 228, 442, 456; SCHM., KÖNIG, Ar. 231, 174; SCHM., Ar.

239, 401, 402). In geringer Menge im eingetrockneten Milchsaft des Schlafmohns (*Papaver somniferum* L.) (O. HESSE, *A. Spl.* 8, 267, 318, 320). In *Argemone mexicana* L. (SCHL., *Am. Soc.* 24, 239; vgl. PECKOLT, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* 8, 288). Im Kraut und in den Knollen von *Dicentra Caccularia* Brnh. (F., SOELL, *C.* 1903 I, 345). In der Wurzel von *Dicentra spectabilis* L. (GADAMER, *C.* 1901 II, 814). In dem Rhizom von *Dicentra formosa* Borkh. et Gray (HEYL, *Ar.* 241, 314, 319; vgl. BATTANDIER, *C. r.* 114, 1123). Im Kraut von *Dicentra pusilla* Sieb. et Zucc. (ASAHINA, *Ar.* 247, 202, 204). In der Wurzel von *Adlumia cirrhosa* Raf. (SCHL., *B.* 33, 2799; *Am.* 24, 249). In der Wurzel von *Stylophorum diphyllum* Nutt. (SCHL., WATKINS, *B.* 35, 8, 18; vgl. SCHM., *Ar.* 239, 401, 402). In den Knollen von *Corydalis Vernyi* Fr. et S. (MAKOSHI, *Ar.* 246, 401). In den Knollen von *Corydalis ambigua* Cham. et Sch. (MA., *Ar.* 246, 381, 397). Im Kraut von *Fumaria officinalis* L. (HANNON, *J.* 1852, 550; PREUSS, *Z.* 1866, 414; REICHWALD, *J.* 1889, 2010; vgl. SCHM., *Ar.* 239, 401). — Übersicht über Vorkommen und Verteilung in den verschiedenen Papaveraceen: WEHMER, HADDERS in G. KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 782. — Zur Darstellung und Isolierung aus Papaveraceen vgl. SELLE, *Ar.* 228, 442, 456, 461; SCHM., *Ar.* 231, 146, 148; HOPFGARTNER, *M.* 19, 180; MU., SCHL., *B.* 33, 2802; *Pharm. J.* 65, 34; *C.* 1900 II, 387; F., *Ar.* 239, 410, 426, 428; SEKA in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 613. Das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung ist *Dicentra spectabilis* (DANCKWORTT, *Ar.* 250 [1912], 613). Vgl. a. Darstellung von Chelidonin, S. 556.

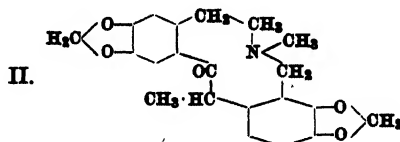
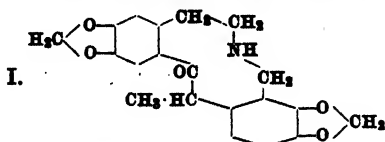
Nadeln (aus Chloroform-Essigester), Warzen oder stark lichtbrechende Prismen (aus Chloroform-Alkohol). Monoklin (LUEDECKE, *Ar.* 228, 460; SCHWANTKE, *Ar.* 239, 402, 420, 425, 437). F: 206—207° (unkorr.) (R. FISCHER, *Ar.* 239, 420), 207° (SELLE, *Ar.* 228, 458, 460; HOPFGARTNER, *M.* 19, 184, 190, 192; ASAHINA, *Ar.* 247, 205). Ist optisch inaktiv (REICHWALD, *J.* 1889, 2011; HOPFGARTNER, *M.* 19, 186). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther (die frisch gefällte Base ist darin leichter löslich), Petroläther, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester, ziemlich leicht löslich in Chloroform, leicht in verd. Essigsäure (Ho., *M.* 19, 185, 190; vgl. REL.). Schwer löslich in Mineralsäuren (SE., *Ar.* 228, 461). Unlöslich in Alkalilaugen, schwer löslich in Ammoniak (HESSE, *A. Spl.* 8, 319; E. SCHMIDT, *Ar.* 231, 172). — Oxydation mit saurer Bariumpermanganat-Lösung: Ho., *M.* 19, 195. Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung: Ho., *M.* 19, 197; vgl. DANCKWORTT, *Ar.* 250 [1912], 606, 622. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid findet keine Chlorwasserstoff-Entwicklung statt (Ho., *M.* 19, 197). Die freie Base ist geschmacklos, die Salze schmecken bitter (ELJEMAN, *R.* 3, 184). Physiologische Wirkung: v. ENGEL, *Ar. Ph.* 27, 420; *Ar.* 231, 144; STARKENSTEIN in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1015. Über Fällungen mit Metallsalzen vgl. SELLE, *Ar.* 228, 458. Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure und Alkaloid-Reagenzien: HESSE, *A. Spl.* 8, 319; ELJ.; SE.; HOPFGARTNER, *M.* 19, 185, 190; vgl. DANCKWORTT, *Ar.* 250, 595, 611.

**Salze.**  $C_{20}H_{19}O_5N + HCl$ . Prismen (MAKOSHI, *Ar.* 246, 398, 401; vgl. GADAMER, *C.* 1901 II, 814). Löst sich in 143 Tln. Wasser von 13°, löslich in Alkohol (HOPFGARTNER, *M.* 19, 188). Farbreaktionen: HEYL, *Ar.* 241, 320. —  $C_{20}H_{19}O_5N + HCl + 6H_2O$ . Nadeln (MA., *Ar.* 246, 399). —  $C_{20}H_{19}O_5N + HNO_3$ . Warzen (MA.). Löslich in 714 Tln. Wasser von 7° (Ho.). Löslich in Alkohol (Ho.). —  $C_{20}H_{19}O_5N + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Rotbraune Warzen (aus Alkohol) (MA.). Ist bei 100° krystallwasserfrei (E. SCHMIDT, *Ar.* 231, 174, 176; WINTGEN, *Ar.* 239, 447). F: 198° (SCHL.). —  $C_{20}H_{19}O_5N + HI + HgI_2$  (REICHWALD, *J.* 1889, 2012). —  $2C_{20}H_{19}O_5N + H_2CrO_7$ . Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (ELJEMAN, *R.* 3, 187). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. —  $2C_{20}H_{19}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbes, krystallinisches Pulver (Wi.). Ist bei 100° krystallwasserfrei (ELJ.). Schwer löslich in Wasser (HESSE, *A. Spl.* 8, 320; ELJ.). —  $2C_{20}H_{19}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$ . Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Wird schon beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure krystallwasserfrei (MA.). Verliert nach SCH. und ASAHINA, *Ar.* 247, 205 bei 100° nur 2  $H_2O$ . — Benzoat. Nadeln. Schmilzt bei 166° (unkorr.) zu einer roten Flüssigkeit (ELJ.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol. — Über weitere Salze vgl. REL.; ELJ.

**Protopin-hydroxymethylat**  $C_{21}H_{23}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_{19}H_{19}O_5$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Protopin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HOPFGARTNER, *M.* 19, 193). Das Nitrat erhält man beim Behandeln des Jodids mit Silbernitrat (H., *M.* 19, 194). — Jodid  $C_{21}H_{23}O_5N \cdot I$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). — Nitrat  $C_{21}H_{23}O_5N \cdot NO_3 + 4H_2O$ . Gelbliche Nadeln.

**2. 2,3;11,12-Bis-methylenedioxy-17-oxo-16-methyl-8,17-des-dihydro-berbin  $C_{21}H_{21}O_5N$ , Formel I.**

**2,3;11,12-Bis-methylenedioxy-17-oxo-8,16-dimethyl-8,17-des-dihydro-berbin  $C_{21}H_{21}O_5N$ , Formel II, bezw. desmotrope Form, Corycavamin und Corycavin.** Zur Konstitution vgl. GADAMER, v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* 260 [1922], 101, 113; v. B., *Ar.* 263 [1925], 584; SPÄTH, HOLTER, *B.* 60 [1927], 1892.



a) Optisch-aktive Form, Corycavamin. V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC (C. cava Schwg.) (GADAMER, *Ar.* 240, 21). — *Darst.* aus *Corydalis tuberosa* und Isolierung als Rhodanid: G., ZIEGENBEIN, *Ar.* 240, 83. — Säulen (aus Äther). F: 148° bis 149° (G., Z.).  $[\alpha]_D^{25} +166,6^\circ$  (Chloroform; c = 2,2) (G., Z.). — Einw. von alkoh. Jod-Lösung: G., Z. Geht beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad teilweise, beim Erhitzen für sich auf 180° vollständig in Corycavin über (G., Z.). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Ph.* 51, 147; P. bei G., *Ar.* 243, 150. — Farbreaktionen: G., Z. — Salze: G., Z., *Ar.* 240, 86. —  $C_{21}H_{21}O_5N + HCl$ . Ziemlich leicht lösliche Nadeln. —  $C_{21}H_{21}O_5N + HBr$ . Schwer lösliche Nadeln. —  $C_{21}H_{21}O_5N + HI$ . Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich. —  $2C_{21}H_{21}O_5N + H_2SO_4 + 6H_2O$ . Nadeln. —  $C_{21}H_{21}O_5N + HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich. —  $C_{21}H_{21}O_5N + HCl + AuCl_3 + 2H_2O(?)$ . Hellgelbes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $2C_{21}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallwasserhaltiges(?) amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

b) Inaktive Form, Corycavin. V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC (C. cava Schwg.) (FREUND, JOSEPH, *B.* 25, 2411; A. 277, 3, 4, 15). — B. Aus Corycavamin beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad oder besser bei kurzem Erhitzen für sich auf 180° (GADAMER, ZIEGENBEIN, *Ar.* 240, 90). — *Darst.* aus *Corydalis tuberosa* und Isolierung als Hydrochlorid: F., J., *A.* 277, 4; vgl. G., *Ar.* 240, 21, 24. — Tafeln (aus Alkohol). F: 214—215° (F., J.), 215—216° (G., WAGNER, *Ar.* 240, 82), 216—217° (Z., *Ar.* 234, 529). Optisch inaktiv (G., W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol (F., J.). — Indifferent gegen Jod (Z.; G., W.). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Ph.* 51, 154; P. bei G., *Ar.* 243, 150. — Farbreaktionen: G., *Ar.* 240, 86. —  $C_{21}H_{21}O_5N + HCl$  (im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet) (G., v. B.). Nadeln (Z.). F: 219° (F., J.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol (F., J.). — Hydrojodid. Blätter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 236° (F., J.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. —  $2C_{21}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Krystallkörner (aus Wasser) (Z.). Zersetzt sich bei 214° (F., J.). Löslich in heißem Wasser (F., J.).

**Corycavin-hydroxymethylat  $C_{21}H_{21}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_{19}H_{19}O_5$ .** B. Das Jodid entsteht beim Behandeln von Corycavin mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, JOSEPH, *A.* 277, 17). — Jodid. Krystallwasserhaltige Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 218°.

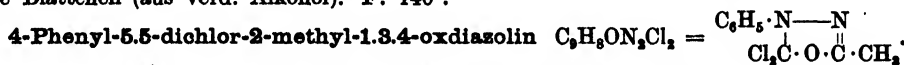
## 21. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 2 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

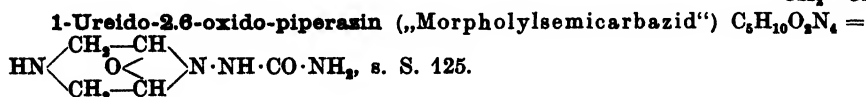
#### A. Stammkerne $C_nH_{2n}ON_2$ .



4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin („Phenylmethylbiazolin“)  $C_9H_{10}ON_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . B. Beim Behandeln der nachfolgenden Verbindung mit Zinn und alkoh. Salzsäure oder mit Natrium und siedendem Alkohol (FREUND, KUH, B. 23, 2838). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140°.



B. In geringer Menge bei längerem Erhitzen von 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (S. 626) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 150° (FREUND, KUH, B. 23, 2835). — Nadeln (aus Äther). F: 120—122°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer in Äther. — Beim Behandeln mit Zinn und alkoh. Salzsäure oder mit Natrium und siedendem Alkohol entsteht 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin (s. o.). Beim Behandeln mit Wasser, schneller beim Kochen mit verd. Mineralsäuren erhält man die Ausgangsverbindung zurück. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumhydrosulfid in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolthion-(5) (S. 628). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° entsteht 4-Phenyl-5-imino-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin (S. 627).



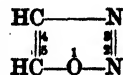
#### B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}ON_2$ .

##### 1. Stammkerne $C_5H_8ON_2$ .

Bezeichnung der fünfgliedrigen Ringe mit 1 Sauerstoff- und 2 Stickstoffatomen als Furodiazole: SCHROETER, in RICHTER-ANSCHÜTZ, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl., Bd. II [Bonn 1913], S. 765ff.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

1. **1.2.3-Oxdiazol**  $C_2H_2ON_2$ . Stellungsbezeichnung  
für hiervon abgeleitete Namen:

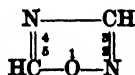


Abkömmlinge dieses Stammkerns werden auch „Diazooxyde“ genannt.

**1.2.3-Thiodiazol**  $C_2H_2N_2S$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \text{---} \text{S} \text{---} \text{N} \end{array}$ . Abkömmlinge dieses Stammkörpers werden auch „Diazosulfide“ genannt. — B. Beim Erhitzen von 1.2.3-Thiodiazol-carbonsäure-(4) auf 230—260° (WOLFF, KOPITZSCH, A. 333, 11, 18). — Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 83—85°;  $Kp_{745}$ : 157°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. D°: 1,3202. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. 1 Tl. löst sich in 3 Tln. Wasser von 10°. — Ist gegen Mineralsäuren sehr beständig. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Natriumsulfid und harzigen Produkten. Gibt mit Silbernitrat einen körnigen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid in Wasser schwer lösliche Nadeln. —  $C_2H_2N_2S + HCl$ . Hygroskopische Nadeln (aus äther. Salzsäure), Prismen (durch Sublimation). F: ca. 70°. Ist im Vakuum sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. —  $C_2H_2N_2S + AuCl_3$ . Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 152° dunkel und zersetzt sich bei 165°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißer Salzsäure oder heißem Alkohol. Gibt beim Umkrystallisieren aus 27%iger Salzsäure das nachfolgende Salz. —  $C_2H_2N_2S + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 160—160°.

**Hydroxymethylat**  $C_2H_2ON_2S = (C_2H_2N_2S)(CH_2)(OH)$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1.2.3-Thiodiazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110—120° (WOLFF, KOPITZSCH, A. 333, 20). — Das Jodid gibt mit Natronlauge eine blaugrüne Färbung, die bald in Rotbraun übergeht; dabei tritt unter Stickstoff-Entwicklung ein widerlicher Geruch auf. — Chlorid. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 192° unter Gasentwicklung. — Jodid  $C_2H_2N_2S \cdot I$ . Gelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 222° unter Zersetzung. Verflüchtigt sich bei langsamem Erhitzen bei 220°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. 1 Tl. löst sich in 6 1/2 bis 7 Tln. Wasser von 20°. —  $C_2H_2N_2S \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 240° dunkel und zersetzt sich bei 262°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen (aus Wasser). F: 170—171°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $2C_2H_2N_2S \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 207° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

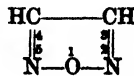
2. **1.2.4-Oxdiazol**  $C_2H_2ON_2$ . Stellungsbezeichnung  
für hiervon abgeleitete Namen:



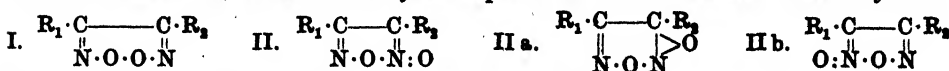
Abkömmlinge dieses Stammkerns sind auch „Azoxime“ genannt worden.

**1.2.4-Thiodiazol**  $C_2H_2N_2S = \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \text{---} \text{S} \text{---} \text{N} \end{array}$ . Abkömmlinge dieses Stammkörpers sind auch „Azosulfime“ genannt worden; vgl. jedoch MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. II, Teil 3 [Berlin-Leipzig 1920], S. 657.

3. **1.2.5-Oxdiazol, Furazan**  $C_2H_2ON_2$ . Stellungsbezeichnung  
für hiervon abgeleitete Namen:



Unter den Derivaten des Furazans werden im folgenden eine Reihe von Verbindungen behandelt, die unter anderem durch Oxydation von substituierten Glyoximen gewonnen werden können und von KOREFF (B. 19, 183; vgl. a. AUWERS, V. MEYER, B. 21, 803) zuerst die Formel I erhielten. SCHOLL (B. 23, 3496), der diese Verbindungen genauer untersuchte, bezeichnete sie als Glyoximperoxyde. 1904 ersetzten WERNER (Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 260) und WIELAND (A. 329, 241 Anm. 19) diese Formel durch die Formel II bzw. IIa, wonach die Oxydationsprodukte der Dioxime als Furazanoxoyde er-



scheinen. Die eingehende Begründung der neuen Konstitutions-Auffassung stammt von WIELAND (W., SEMPER, A. 356, 36; W., S., GMELIN, A. 367, 52; W., G., A. 367, 80; 375, 297). Er gab der Verbindungsgruppe den Namen Furoxane (A. 358, 49). Eine Entscheidung zwischen den Formeln II und IIa stößt auf ähnliche Schwierigkeiten wie z. B. bei den Isoximen; in neueren Arbeiten wird die WERNERSche Formel II bevorzugt (vgl. a. WIELAND, A. 424

[1921], 113). Formel II läßt voraussehen, daß unsymmetrisch substituierte Furoxane in 2 isomeren Formen (II und IIb) auftreten können (vgl. WIELAND, A. 424, 110; s. a. ANGELI, G. 46 II [1916], 300; BIGIARI, G. 51 II [1921], 324). Solche sind in neuerer Zeit in vielen Fällen gefunden (MEISENHEIMER, LANGE, LAMPARTER, A. 444 [1925], 97; MEI. und Mitarbeiter, A. 468 [1929], 215, 233, 248; PONZIO, B. 61 [1928], 1316; G. 58 [1928], 329; P., MILONE, G. 58, 844; P., CARTA-SATTA, G. 60 [1930], 150) und von MEISENHEIMER (A. 444, 97; vgl. a. MEI., THEILACKER, A. 469 [1929], 132; KINNEY, HARWOOD, Am. Soc. 51 [1929], 1592) auch im Sinn der Formeln II und IIb gedeutet worden. Entgegen dieser Auffassung haben PONZIO und seine Mitarbeiter in zahlreichen Arbeiten (vgl. z. B. P., G. 58 [1928], 329; 62 [1932], 633) den Standpunkt vertreten, daß die chemischen und physikalisch-chemischen Unterschiede zwischen den Isomeren durch die Formeln II und IIb nicht befriedigend ausgedrückt werden. Vielmehr seien die beiderseitig substituierten Verbindungen struktureisomer im Sinn der Formeln I und II, während für die beiden Oxydationsprodukte der Phenylglyoxime die Formeln III und IV eines Phenylglyoximperoxyds und eines Isonitrosophenyllessigsäurenitriloxys verfochten wurden (vgl. P., G. 53 [1923], 379; 55 [1925], 698; P., AVOGADRO, G. 57 [1927], 124; P., G. 59 [1929], 810; vgl. a. WIELAND, HÖCHTLEN, A. 505 [1933], 237). Als eine besondere Stütze seiner Auffassung betrachtete PONZIO ferner die Existenz zweier isomerer Dibenzoylfuroxane (P., G. 62 [1932], 633), die nach der Formel II unerklärlich wäre. In seinen letzten Arbeiten (G. 66 [1936], 114, 119, 127, 134) ist PONZIO schließlich zu der Ansicht gelangt, daß die Verbindung IV bereits als ein Umwandlungsprodukt anzusehen ist. Die daran geknüpften allgemeinen Überlegungen über die Konstitution der Furoxane (G. 66, 137) lassen erkennen, daß PONZIO das Isomerieproblem gegenwärtig noch nicht als gelöst betrachtet. Es schien daher empfehlenswert, der Behandlung dieser Stoffklasse im Beilstein-Handbuch die 1920 geltende WERNER-WIELANDSche Furoxanformel zugrunde zu legen. Versuche, das Konstitutionsproblem mit physikalisch-chemischen Mitteln zu lösen, erstreckten sich auf folgende Eigenschaften: Krystallhabitus: MILONE, G. 60 [1930], 632; Verbrennungswärme: M., G. 61 [1931], 153; Absorptionsspektrum: M., G. 62 [1932], 154, 432; kryoskopische Eigenschaften: PONZIO, G. 58 [1928], 844; Molrefraktion: v. AUWERS, B. 60 [1927], 2138; Ramanspektrum: MILONE, Atti Accad. Torino 71 [1936], 340, 530. Die nach einigen Autoren (KOREFF, B. 19, 183; GREEN, ROWE, Soc. 103 [1913], 897; HAMMICK, Mitarbeiter, Soc. 1931, 3308) als Glyoximperoxyde aufzufassenden aromatischen o-Dinitroverbindungen sind in diesem Handbuch als Umwandlungsprodukte bei den entsprechenden Chinonoximen abgehandelt.

3.4-Dichlor-furazan-oxyd, Dichlorfuroxan  $C_2O_2N_2Cl_2 = \begin{array}{c} ClC-CCl \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Neben

anderen Verbindungen in geringer Menge beim Einleiten von Chlor in die gekühlte wäßrige Suspension von Knallquecksilber (WIELAND, B. 42, 4197). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Riecht kakodylartig. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

3.4-Dibrom-furazan-oxyd, Dibromfuroxan  $C_2O_2N_2Br_2 = \begin{array}{c} BrC-CBr \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  <sup>1)</sup>. Das Mole-

kulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (HOLLEMAN, B. 26, 1406). — B. Beim Schütteln einer wäßr. Suspension von Knallquecksilber mit Brom unter Kühlung (KÉKULÉ, A. 105, 281; WIELAND, B. 42, 4194). Beim Behandeln der wäßr. Lösung von fulminursurem Kalium (Bd. II, S. 598) mit Brom (K., A. 105, 285). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). Rhombisch (BRUGNATELLI, R. A. L. [4] 5, 627; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 634). Riecht chlor-pikrinartig und reizt die Augenschleimhäute (K.). F: 50° (K.). Kp: 130—135° (Zers.) (K.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol (K.); löst sich ohne Veränderung in rauchender Salpetersäure (SCHOLL, B. 31, 643 Anm. 3). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° erhält man Oxalsäure, Hydroxylamin, Ammoniak und Bromwasserstoff (SCH.). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak im Rohr anfangs auf 60°, später auf 100° Oxalsäurediamidoxim (W., B. 42, 4195). Gibt bei längerem Aufbewahren mit Diäthylamin in absol. Äther Oxalsäure-bis-diäthylamidoxim und Bis-diäthylamino-furoxan (Syst. No. 4608) (W., B. 42, 4195). Beim Kochen mit Anilin und wenig Alkohol bildet sich neben Anilinschwarz Oxaniliddioxim (Bd. XII, S. 288) (H.; W., B. 42, 4194). Liefert mit Hydrazinhydrat in Methanol das Hydrazinsalz des Oxalsäure-dihydrazid-dioxims (Bd. II, S. 560) (W., B. 42, 4204).

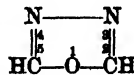
3.4-Dijod-furazan-oxyd, Dijodfuroxan  $C_2O_2N_2I_2 = \begin{array}{c} IC-CI \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Beim Schütteln von Knallquecksilber (SELL, BIEDERMANN, B. 5, 89) oder besser von Knallsilber (BIRCKENBACH, SENNEWALD, A. 489 [1931], 15, 29) mit Jod in Äther. — Prismen (aus Äther), gelbliches

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.



Krystallpulver (aus Chloroform). Rhombisch (BRUGNATELLI, R. A. L. [4] 5, 628; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 635). Beginnt sich bei 89° unter Rotfärbung zu zersetzen und schmilzt bei 93,5° (BROCK, SENN., A. 489, 16). — Spaltet beim Erhitzen auf 170° Jod ab (SELL., BIED.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Blausäure und Methylamin (SELL., BIED.). Scheidet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Jod ab (SELL., BIED.). Entwickelt beim Erwärmen mit konz. Alkalilauge Ammoniak (SELL., BIED.). Zersetzt sich beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung (SELL., BIED.).

4. **1.3.4-Oxdiazol**  $C_3H_3ON_2$ . Stellungsbezeichnung  
für hiervon abgeleitete Namen:



Abkömmlinge dieses Stammkerns sind auch „Oxybiazole“ („Biazole“) genannt worden.

**1.3.4-Thiodiazol**  $C_3H_3N_2S$  =  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH} \end{array}$ . Abkömmlinge dieses Stammkörpers wurden häufig schlechthin als „Thiobiazole“ bezeichnet.

## 2. Stammkerne $C_3H_4ON_2$ .

1. **5-Methyl-1.2.3-oxdiazol**  $C_4H_4ON_2$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$ .

**5-Methyl-1.2.3-thiodiazol**  $C_4H_4N_2S$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{N} \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 5-Methyl-

**1.2.3-thiodiazol-carbonsäure**-(4) (S. 706) auf 160–185° (WOLFF, KOPITZSCH, A. 333, 15). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{24}$ : 88–89°;  $Kp_{760}$ : 184°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. D<sup>o</sup>: 1,2363. Leicht löslich in Äther und Alkohol. 1 Tl. löst sich in ca. 8 Tln. Wasser von 15°. — Färbt sich am Licht rötlich. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Wird durch Wasser gespalten. —  $C_4H_4N_2S + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus 10%iger Salzsäure). F: 145° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen (aus verd. Alkohol). Verpufft bei ca. 145°.

**Hydroxymethylat**  $C_4H_4ON_2S = (C_4H_4N_2S)(CH_3)(OH)$ . B. Das Jodid entsteht bei längerem Kochen von 5-Methyl-1.2.3-thiodiazol mit Methyljodid in Methanol (WOLFF, KOPITZSCH, A. 333, 16). — Chlorid. Hygroskopische Nadeln. — Jodid  $C_4H_4SN_2 \cdot I$ . Blaßgelbe, hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 76–77°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. —  $C_4H_4SN_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen. F: 136–137°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. —  $2C_4H_4SN_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 212° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. **3-Methyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-furazan**  $C_4H_4ON_2$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$ .

**4-Nitro-3-methyl-furazan-oxyd, Nitro-methyl-furoxan**  $C_4H_4O_4N_2$  =  $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \end{array}$ <sup>1)</sup>. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (BEHREND, SCHMITZ, A. 277, 326). — B. Beim Behandeln von Nitro-methyl-glyoxim (Bd. III, S. 621) mit einer Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt ist (B., SCH., A. 277, 325). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 66–67°. Unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich beim Erwärmen mit Natronlauge mit gelber Farbe; bei Gegenwart von Alkohol tritt dabei Pfefferminzgeruch auf. Bei längerem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure wird Hydroxylamin abgespalten.

## 3. Stammkerne $C_4H_4ON_2$ .

1. **3.4-Dimethyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Dimethyl-furazan**  $C_6H_6ON_2$  =  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$ . B. Aus Dimethylglyoxim beim Kochen mit Natronlauge oder besser bei 6-stdg. Erhitzen mit Ammoniak auf 160–170° (WOLFF, B. 28, 70). — Riecht süßlich, an Chloroform erinnernd (W.). F: –7° (W.).  $Kp_{760}$ : 156° (W.);  $Kp_{18}$ : 59,3° (BRÜHL, Ph. Ch.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

**22, 377).** Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (W.).  $D_{4}^{15}$ : 1,054 (W.);  $D_{4}^{15}$ : 1,0495 (B., *Ph. Ch.* **22, 388).**  $n_D^{15}$ : 1,4248;  $n_D^{15}$ : 1,4271;  $n_D^{15}$ : 1,4332;  $n_D^{15}$ : 1,4382 (B., *Ph. Ch.* **22, 389).** Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (W.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Schwefelsäure 4-Methyl-furazan-carbonsäure-(3) (S. 707) (W.).

**3.4-Dimethyl-furazan-oxyd, Dimethylfuroxan**  $C_4H_6O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  <sup>1)</sup>.

*B.* Bei der Oxydation von Dimethylglyoxim mit Stickstofftetroxyd in absol. Äther (SCHOLL, *B.* **23, 3499).** — Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 222—223° (korr.);  $Kp_{14}$ : 106,5—107,5° (korr.) (SCH.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (SCH.). In jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar (SCH.). 1 Tl. löst sich in ca. 30 Tln. Wasser von 18° (SCH.). Beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure entsteht Dimethylglyoxim (RMINI, *G.* **25 II, 267).**

**2. 2.5-Dimethyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_4H_6ON_2 = \begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  *B.* In geringer

Menge beim Erhitzen von symm. Diacetyl-hydrazin mit Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd (STOLLÉ, *B.* **32, 797; J. pr. [2] **69, 150).** Beim Erhitzen von Tetraacetyl-hydrazin auf 300—350° (Str.). — Flüssigkeit. Riecht schwach nach Mäuseexkrementen.  $Kp$ : 178—179°. Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nur in Gegenwart von Natronlauge. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Alkalilaugen und Säuren in Hydrazin und Essigsäure. Liefert mit wäbr. Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag vom Schmelzpunkt 161°.**

**2.5-Dimethyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_4H_6N_2S = \begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von symm. Diacetyl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid (STOLLÉ, *B.* **32, 798; J. pr. [2] **69, 152).** — Krystallinische Masse.  $F$ : 64°.  $Kp$ : 202—203°;  $Kp_{14}$ : 89°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 100° unter Bildung von Hydrazinsulfat gespalten.**

**2.5-Dimethyl-1.3.4-selenodiazol**  $C_4H_6N_2Se = \begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot Se \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  *B.* Neben 2.5-Dimethyl-1.3.4-oxdiazol bei der Vakuumdestillation von symm. Diacetylhydrazin mit Phosphor-pentaselelenid (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] **69, 509).** — Krystallinische Masse.  $F$ : 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen grün. —  $C_4H_6N_2Se + AgNO_3$ . Blättchen.

**4. 3-Methyl-4-äthyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-äthyl-furazan**  $C_6H_8ON_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$  *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Methyl-äthyl-glyoxim mit 5—6 Tln. Ammoniak auf 160—170° (WOLFF, *B.* **28, 70).** — Flüssigkeit. Besitzt einen an Jodoform erinnernden Geruch (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22, 378).**  $Kp_{760}$ : 170,5° (W.);  $Kp_{20}$ : 73,3° (B., *Ph. Ch.* **22, 378).**  $D_{4}^{15}$ : 1,0180 (B., *Ph. Ch.* **22, 388).**  $n_D^{15}$ : 1,4302;  $n_D^{15}$ : 1,4326;  $n_D^{15}$ : 1,4386;  $n_D^{15}$ : 1,4436 (B., *Ph. Ch.* **22, 389).**

**3-Methyl-4-äthyl-furazan-oxyd, Methyläthylfuroxan**  $C_6H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C - C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ O \cdot N \cdot O \cdot N \end{array}$  *B.* Bei der Oxydation von Methyl-äthyl-glyoxim mit Kaliumferricyanid in Natronlauge oder besser mit Stickstofftetroxyd in absol. Äther (SCHOLL, *B.* **23, 3498, 3499).** — Charakteristisch angenehm riechendes Öl.  $Kp_{16,5}$ : 115—116° (unkorr.). Zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter Atmosphärendruck. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Wasser. Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

## 5. Stammkerne $C_6H_{10}ON_2$ .

**2.5-Diäthyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_6H_{10}ON_2 = \begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_2H_5 \end{array}$  *B.* Beim Erhitzen von symm. Dipropionyl-hydrazin mit Phosphorpentoxyd oder mit Propionsäureanhydrid im Rohr auf 200° (STOLLÉ, HILL, *J. pr.* [2] **69, 481).** — Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 198°. Ist in jedem Verhältnis mit Wasser, Äther und Alkohol mischbar. — Gibt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

**2.5-Diäthyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_6H_{10}N_2S = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Destillieren von symm. Dipropionyl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum (STOLLÉ, HILLE, *J. pr.* [2] 69, 482). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 105°. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther.

## 6. Stammkerne $C_8H_{14}ON_2$ .

1. **2.5-Dipropyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_8H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot C_3H_7 \end{array}$ . B. In geringer Menge bei 8-stdg. Erhitzen von Buttersäureäthylester mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150°, neben symm. Dibutryl-hydrazin (STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] 69, 491). Beim Erhitzen von symm. Dibutryl-hydrazin mit Zinkchlorid oder mit Buttersäureanhydrid im Rohr auf 150° (St., Z.). — Flüssigkeit.  $Kp$ : 227°;  $Kp_{19}$ : 123°. Ist in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

**2.5-Dipropyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_8H_{14}N_2S = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot C_3H_7 \end{array}$ . B. Beim Destillieren von symm. Dibutryl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum, zuletzt bei 200° (STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] 69, 492). — Gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch.  $Kp_{13}$ : 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser.

2. **2.5-Diisopropyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_8H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ (CH_3)_2CH \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{C} \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ . B. Bei längerem Erhitzen von symm. Diisobutryl-hydrazin mit Isobuttersäureanhydrid im Rohr auf 150° (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] 69, 500). — Flüssigkeit.  $Kp$ : 209°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch längeres Kochen mit Natronlauge aufgespalten. Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag.

**2.5-Diisopropyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_8H_{14}N_2S = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ (CH_3)_2CH \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ . B. Beim Destillieren von symm. Diisobutryl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] 69, 502). — Bläugelbe Flüssigkeit von hollundermarkähnlichem Geruch.  $Kp_{17}$ : 126°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Wasser. — Gibt mit Quecksilberchlorid oder Silbernitrat Niederschläge.

## 7. 2.5-Diisobutyl-1.3.4-oxdiazol $C_{10}H_{18}ON_2 =$

$\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ . B. Bei längerem Erhitzen von Isovaleriansäure-äthylester mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 220—230° (STOLLÉ, HILLE, *J. pr.* [2] 69, 483). Bei vorsichtigem Erhitzen von symm. Diisovalerylhydrazin mit Phosphorpentoxyd (St., H.). — Flüssigkeit.  $Kp_{100}$ : 232°;  $Kp_{17}$ : 140°. Ist mit Alkohol und Äther mischbar, schwerer löslich in Wasser. — Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag.

**2.5-Diisobutyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_{10}H_{18}N_2S = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ . B. Beim Destillieren von symm. Diisovaleryl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum (STOLLÉ, HILLE, *J. pr.* [2] 69, 484). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{25}$ : 130—132°. Mischbar mit Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

## 8. 2.5-Di-n-undecyl-1.3.4-oxdiazol $C_{24}H_{46}ON_2 =$

$\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von symm. Dilauroinyl-hydrazin im Vakuum auf 275° (STOLLÉ, SCHÄTZLEIN, *J. pr.* [2] 69, 503). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol).  $F$ : 56°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wieder in symm. Dilauroinyl-hydrazin über.

**2.5-Di-n-undecyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_{24}H_{46}N_2S = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von symm. Dilauroinyl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid auf 180° (STOLLÉ, SCHÄTZLEIN, *J. pr.* [2] 69, 504). — Schuppen (aus Alkohol).  $F$ : 49°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

9. 2.5-Di-n-pentadecyl-1.3.4-oxdiazol  $C_{32}H_{64}ON_2 =$ 

$$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CH}_3$$
 B. Beim Erhitzen von symm. Dipalmitoylhydrazin im Vakuum auf  $215^\circ$ , neben anderen Produkten (STOLLÉ, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 69, 506). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $72^\circ$ . Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure und Alkohol in symm. Dipalmitoylhydrazin zurückverwandelt.

2.5-Di-n-pentadecyl-1.3.4-thiodiazol  $C_{32}H_{64}N_2S =$ 

$$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CH}_3$$
 B. Beim Erhitzen von symm. Dipalmitoylhydrazin mit Phosphorpentasulfid auf  $170^\circ$ , neben anderen Produkten (STOLLÉ, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 69, 507). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $60^\circ$ . Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

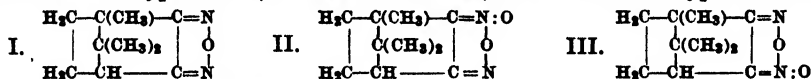
C. Stammkerne  $C_nH_{2n-6}ON_2$ .1. 3-Methyl-5- $\alpha$ -furyl- $\Delta^2$ -pyrazolin  $C_8H_{10}ON_2 =$ 

$$\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$$
 1-Phenyl-3-methyl-5- $\alpha$ -furyl- $\Delta^2$ -pyrazolin  $C_{14}H_{14}ON_2 =$   

$$\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{O} \end{array} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$$
 B. Aus dem Phenylhydrazon des Furfurylidenacetons (Bd. XVII, S. 307) beim Kochen mit Eisessig (AUWERS, Voss, *B.* 42, 4426). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $102\text{--}103^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol, löslich in Ligroin, schwer löslich in Petroläther.

2. [Bornyleno-2'.3':3.4-(1.2.5)-oxdiazol], [Bornyleno-2'.3':3.4-furazan]  $C_{10}H_{14}ON_2$ , Formel I.

[Bornyleno-2'.3':3.4-furazan]-oxyd<sup>1)</sup>, „Campherchinondioximperoxyd“  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , Formel II oder III<sup>2)</sup>. B. Bei der Oxydation des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxims des [d-Campher]-chinons mit Kaliumhypobromit (FORSTER, *Soc.* 83, 525) oder mit Natriumhypochlorit (PONZIO,

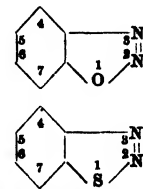


C. 1906 I, 1701; G. 36 II, 106) in alkal. Lösung. — Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus Petroläther). F:  $144,5^\circ$  (F.),  $145^\circ$  (P.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und heißem Alkohol, schwer in Petroläther (F.). Mutarotation  $[\alpha]_D^{25} = +30^\circ$  (Anfangswert)  $\rightarrow +18,7^\circ$  (2 Stdn.; absol. Alkohol;  $c = 2$ ) (F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig in Alkohol [d-Campher]-chinon- $\alpha$ -dioxim (F.).

D. Stammkerne  $C_nH_{2n-8}ON_2$ .1. Stammkerne  $C_6H_4ON_2$ .

1. **Benzo-1.2.3-oxdiazol**  $C_6H_4ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Verbindungen, denen eine diesem Stammkörper entsprechende Konstitution zuerteilt wurde (2-Diazo-phenol-Derivate), s. Bd. XVI, S. 520, 522ff.

**Benzo-1.2.3-thiodiazol**  $C_6H_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Die angegebene Bezeichnung bezieht sich auf die vom Namen „Benzo-1.2.3-thiodiazol“ abgeleiteten Namen. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (JACOBSON, JANSSEN, *A.* 277, 221; JAC., *B.* 21, 3106). — B. Bei allmählichem Eintragen von konz. Natriumnitrit-Lösung in eine auf ca.  $+5^\circ$  abgekühlte mineralische Lösung von 2-Amino-thiophenol (JAC., JAN.; JAC.). Bei der Diazotierung



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

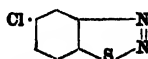
<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 563, 563.

von 8-[2-Amino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 400) (Clayton Aniline Co., D. R. P. 120504; C. 1901 I, 1127; *Frđl.* 6, 89). — Aromatisch riechende, flüchtige Tafeln (aus Ligroin) (JAC., JAN.; JAC.). Rhombisch bipyramidal (TORNQUIST, Z. Kr. 19, 368; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 288). E: 35° (JAC., JAN.).  $Kp_{10}$ : 129° (korr.);  $Kp_{100}$ : 188° (korr.); bei gewöhnlichem Druck nur in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (JAC., JAN.; JAC.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (JAC., JAN.). Unlöslich in verd. Säuren; löst sich in konz. Salzsäure (JAC., JAN.; JAC.). — Zerfällt bei 200—250° in Stickstoff und Diphenylendisulfid (Bd. XIX, S. 45) (JAC., JAN.; JAC., NEY, B. 22, 910). Liefert beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Eisen und Essigsäure 2-Amino-thiophenol und Ammoniak (JAC., JAN.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit ammoniakalisch-alkoholischer Silber-Lösung sowie beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 150—160° oder mit 20%iger Kalilauge auf 150° oder mit 27%iger Schwefelsäure auf 200° (JAC., JAN.). — Toxische Wirkung auf Kaninchen: JAFFÉ, A. 277, 222. —  $C_6H_4N_2S + HgCl_2$ . Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol) (JAC., JAN.). —  $2C_6H_4N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln (aus konzentrierter salzsaure Lösung) (JAC., JAN.).

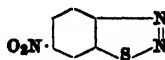
[Benzo-1.2.3-thiodiazol]-hydroxymethylat  $C_6H_4ON_2S = C_6H_4N_2S(CH_2) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von Benzo-1.2.3-thiodiazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (JACOBSON, JANSSEN, A. 277, 228). Das Chlorid erhält man aus dem Jodid durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberchlorid (JAC., JAN.). — Die freie Base ist unbeständig (JAC., JAN.). — Beim Destillieren des Jodids mit Alkalilauge erhält man Benzo-1.2.3-thiodiazol (JAC., JAN.). — Chlorid  $C_6H_4N_2S \cdot Cl$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Farblose, wasserhaltige Säulen (aus Wasser) (JAC., JAN.). — Jodid  $C_6H_4N_2S \cdot I$ . Scheidet sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in goldgelben Nadeln ab (HANTZSCH, B. 42, 81; vgl. JAC., JAN.). Wird bei 100° braun und beim Erkalten wieder goldgelb (H.). Zersetzt sich bei 163° (H.). Die wäsr. Lösungen sind nahezu farblos, die alkoholischen gelb; die Lösungen in Pyridin und Chloroform sind hellrot (H.). Löst man die goldgelben Nadeln in Alkohol oder Chloroform und läßt die Lösung einige Stunden stehen oder erhitzt einige Sekunden oder versetzt mit einer Spur Jod oder Brom, so fällt auf Zusatz von Äther eine gallertartige, dunkelgrüne, amorphe Masse, die bei Berührung mit Alkohol oder Chloroform sowie im trockenen Zustande bei 80° ohne Gewichtsverlust wieder in das ursprüngliche gelbe Salz übergeht (H.). — Pikrat  $C_6H_4N_2S \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_3$ . Gelbe Krystalle (JAC., JAN.).

[Benzo-1.2.3-thiodiazol]-hydroxyäthylat  $C_6H_4ON_2S = C_6H_4N_2S(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen einer Lösung von Benzo-1.2.3-thiodiazol in Äthyljodid auf 100°; durch Behandeln des Jodids mit frisch gefälltem Silberchlorid erhält man das Chlorid (JACOBSON, JANSSEN, A. 277, 229). — Die freie Base ist sehr unbeständig. — Beim Destillieren des Jodids mit Alkalilauge erhält man Benzo-1.2.3-thiodiazol. — Chlorid  $C_6H_4N_2S \cdot Cl + 2H_2O$ . Säulenförmige Krystalle, die über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren und dann sehr hygroskopisch sind. Schmilzt wasserhaltig zwischen 70° und 80°. — Jodid  $C_6H_4N_2S \cdot I$ . Rote Prismen (aus Wasser). — Pikrat  $C_6H_4N_2S \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_3$ . Krystalle (aus Alkohol).

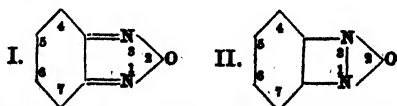
5-Chlor-[Benzo-1.2.3-thiodiazol]  $C_6H_4N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 341) bei Gegenwart von alkoh. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, erhitzt die entstandene Verbindung  $C_{12}H_8N_4Cl_2S_2$  (Bd. VI, S. 341) mit Salpetersäure und destilliert dann mit Wasserdampf (BEILSTEIN, KURBATOW, A. 197, 81; vgl. JACOBSON, A. 277, 213). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103,5°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol und Essigsäure.



6-Nitro-[Benzo-1.2.3-thiodiazol]  $C_6H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei allmählichem Eintragen einer mit 1 Mol Natriumnitrit versetzten, eiskühlten alkalischen Lösung von 1 Mol 5-Nitro-2-amino-thiophenol in überschüssige, eiskalte verdünnte Schwefelsäure (JACOBSON, KWAYSSER, A. 277, 245). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit wäsrig-alkoholischer Schwefelammonium-Lösung die entsprechende Aminoverbindung.



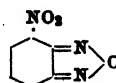
2. 3.4-Benzo-1.2.5-oxadiazol, Benzfuran, Benzisooxadiazol  $C_6H_4ON_2$ , Formel I bzw. II<sup>1)</sup>. B. Aus o-Chinon-dioxim bei längerem Aufbewahren, beim Schmelzen sowie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder besser bei der Destillation seiner Lösung in verd. Natronlauge im Dampfstrom (ZINKE, SCHWARZ, A. 307, 40).



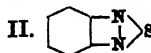
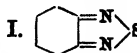
<sup>1)</sup> Die in den Formeln angegebene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen Benzfuran abgeleiteten Namen.

Beim Behandeln der Alkalisalze des o-Chinon-dioxims mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid (HANTZSCH, GLOVER, *B.* 39, 4170) in äther. Suspension (H., G., *B.* 40, 4346). — Eigentümlich riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55° (Z., SCHW.). Leicht flüchtig (Z., SCHW.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (Z., SCHW.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure und beim Verdünnen mit Wasser unverändert fällbar (Z., SCHW.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure o-Phenylendiamin (Z., SCHW.). Beständig gegen Alkalien (Z., SCHW.).

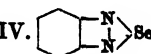
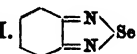
**4-Nitro-benzofurazan**  $C_6H_4O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzofurazan in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,52) (DROST, *A.* 307, 69). — Hellgelbe Krystalle [aus Salpetersäure (D: 1,2)]. F: 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe, nur schwer in warmem Ammoniak, in beiden Fällen unter Zersetzung. Beständig gegen verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 1.2.3-Triaminobenzol.



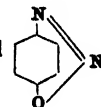
**3.4-Benzo-1.2.5-thiadiazol** („Piazthiol“)  $C_6H_4N_2S$ , Formel I bzw. II. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in siedendes (HINSBERG, *B.* 22, 2899) oder geschmolzenes (BAYER & Co., D. R. P. 49191; *FrdL.* 2, 534) o-Phenylendiamin. Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit konzentrierter wäßriger schwefliger Säure oder konzentrierter Natriumdisulfid-Lösung im Autoklaven auf 180–200° (H.; vgl. B. & Co.). Aus salzsaurem o-Phenylendiamin beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol oder bei kurzem Kochen mit Thionylanilin in Alkohol (MICHAELIS, *A.* 274, 262, 263). — Chinoxalinartig riechende Nadeln. F: 44° (H.; M.). Kp: 206° (unkorr.) (H.; B. & Co.). Mit Wasserdampf destillierbar (H.; B. & Co.; M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser (H.). Löst sich in konzentrierten, nicht aber in verdünnten Mineralsäuren (H.). — Zersetzt sich nicht beim Destillieren über Kupferpulver oder beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung auf 250°; erst wenn man mit Quecksilberchlorid auf 260–280° erhitzt, tritt eine teilweise Zersetzung des entstandenen Doppelsalzes unter Bildung von Quecksilbersulfid ein (H.). Wird von Chromschwefelsäure nicht angegriffen (H.). Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure o-Phenylendiamin (H.).



**3.4-Benzo-1.2.5-selenodiazol** („Piaselenol“)  $C_6H_4N_2Se$ , Formel III bzw. IV. *B.* Bei der Einw. von III. Selendioxyd auf o-Phenylendiamin in wäßr. Lösung (HINSBERG, *B.* 22, 2897). — Chinoxalinähnlich riechende Nadeln. F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Die Salze sind gelb und werden durch viel Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt.



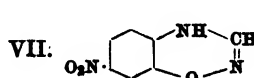
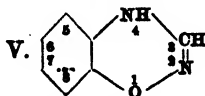
**3. Stammkern**  $C_6H_4ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. 4-Diazo-phenol und Derivate, Bd. XVI, S. 520, 526ff.



## 2. Stammkerne $C_7H_6ON_2$ .

**1. Benzo-1.2.4-oxdiazin**, 2.4-Benzazoxazin  $C_7H_6ON_2$ , Formel V bzw. VI.

**7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]**, 7-Nitro-2.4-benzazoxazin  $C_7H_5ON_2$ , Formel VII, bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* 400 [1913], 302. — *B.* Beim Behandeln einer Suspension von 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbon-



säure-(3)-Äthylester (Syst. No. 4588) in sehr wenig Wasser mit 2 Mol 0,1n-Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (JOWITSCHITSCH, *B.* 30, 2430; 31, 3036; 39, 3824; vgl. S., L., *A.* 400 [1913], 322). — Blaugrünliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250° (J., *B.* 39, 3824). Die frisch gefällten Krystalle lösen sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, Wasser und in kalten Mineralsäuren; sehr schwer löslich in Äther (J., *B.* 39, 3824). Schwer löslich in Alkalien mit blutroter Farbe (S., L.; vgl. J., *B.* 39, 3824). — Liefert beim Kochen mit etwas mehr als 4 Mol 0,1n-Alkalilauge [4-Nitro-2-oxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 391) (J., *B.* 39, 3825; vgl. S., L.). Beim Kochen mit Mineralsäuren erhält man 6-Nitro-benzoxazolone (S. 181) und Ammoniak (J.; vgl. S., L.).

[Benzo-1.2.4-thiadiazin]-1-dioxyd  $C_7H_5O_2N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$  bezw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{CH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 22). — B. Beim Erhitzen von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid mit wasserfreier Ameisensäure auf 100° (EKBOM). — Prismen (aus Ameisensäure). Monoklin (SÖDERSTRÖM). F: 219—220°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

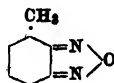
2. **6-Methyl-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  
 $C_7H_5ON_2$ , Formel I.



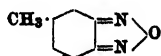
**6-Methyl-[benzo-1.2.3-thiadiazol]**  
 $C_7H_5N_2S$ , Formel II. B. Aus rohem, durch Erhitzen von 2,6-Dimethyl-benzthiazol mit Kaliumhydroxyd und Alkohol im Rohr auf 180—190° erhaltenem 4-Amino-3-mercapto-1-methyl-benzol durch Diazotieren und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (JACOBSON, NEY, B. 22, 909, 910; A. 277, 232). — Tafeln (aus Äther). E: 40,9° (J., N., A. 277, 233). Im Vakuum unzersetzt destillierbar; leicht löslich in Alkohol und Äther (J., N., A. 277, 233). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200—220° in 2,6-Dimethyl-thianthren (Bd. XIX, S. 48) und Stickstoff (J., N., B. 22, 910, 911; A. 277, 233). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-3-mercapto-1-methyl-benzol und Ammoniak (J., N., A. 277, 233).

**6-Methyl-[benzo-1.2.3-thiadiazol]-hydroxymethylat**  $C_7H_5N_2OS = CH_2 \cdot C_6H_4N_2S$  ( $CH_2 \cdot OH$ ). Zur Konstitution vgl. JACOBSON, JANSSEN, A. 277, 227, 228. — Jodid  $C_7H_5N_2S \cdot I$ . B. Beim Erhitzen von 6-Methyl-[benzo-1.2.3-thiadiazol] mit Methyljodid im Rohr auf 100° (JACOBSON, NEY, A. 277, 234). Goldgelbe Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

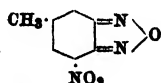
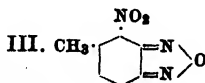
3. **3'-Methyl-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 4-Methyl-benzfurazan**  $C_7H_5ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Wasserdampf-Destillation einer alkal. Lösung von Tolu-o-chinon-dioxim (ZINCKE, SCHWARZ, A. 307, 46). — Eigenartig riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44°. Leicht löslich.



4. **4'-Methyl-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5-Methyl-benzfurazan**  $C_7H_5ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, SCHWARZ, A. 307, 43). — Durchdringend riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 37°. Leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser.

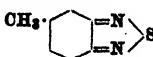


**4 (oder 7)-Nitro-5-methyl-benzfurazan**  
 $C_7H_4O_2N_3$ , Formel III oder IV. B. Beim Eintragen von 5-Methyl-benzfurazan in gut gekühlte Salpetersäure (D: 1,48) (DROST, A. 313, 303, 313).



— Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 83°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe, in Ammoniak erst beim Erwärmen, in beiden Fällen unter Zersetzung. Beständig gegen verd. Säuren.

**4'-Methyl-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiadiazol)]**  $C_7H_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (HIRSBERG, B. 22, 2900). — B. Aus 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) beim Erhitzen mit wäßriger schwefliger Säure auf 180° (H.) oder beim Erhitzen mit Natriumdisulfid im Autoklaven auf 160—200° (BAYER & Co., D. R. P. 49191; *Frdl.* 2, 534). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, A. 274, 263). — Riecht aromatisch (B. & Co.). F: 34° (H.; M.). Kp: 233—234° (unkorr.) (H.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (B. & Co.). — Verhält sich gegen Oxydations- und Reduktionsmittel wie 3.4-Benzo-1.2.5-thiadiazol (S. 569) (H.). Beständig gegen salpetrige Säure (H.). Reagiert mit Methyljodid auch bei 160° nicht (H.). Die farblosen Salze werden durch Wasser sofort zerlegt (H.). Mit Jod in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure entsteht ein kristallisiertes Perjodid (H.). —  $2C_7H_5N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (H.).



**Bs-Brom-Derivat**  $C_7H_4N_2BrS = CH_2 \cdot C_6H_3Br \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} S$ . B. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von 4'-Methyl-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiadiazol)] in Chloroform und längeren Aufbewahren der erhaltenen roten Krystalle (Perbromid?) an der Luft (HIRSBERG, B. 22, 2901). Bei der Einw. von 2 At. Brom auf 4'-Methyl-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiadiazol)] in

heißer Eisessig-Lösung (H.). — Geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. — Spaltet beim Kochen mit Alkalien oder Silbernitrat das Brom-Atom nicht ab.

**Bz-Nitro-Derivat**  $C_7H_5O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)N_2S$ . B. Beim Eintragen von konz. Salpetersäure in eine Lösung von 4'-Methyl-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-thiodiazol)] in konz. Schwefelsäure (HINSBERG, B. 22, 2901). — Farblose Nadeln (aus Alkohol), die bei 154—156° unscharf schmelzen und vielleicht ein Gemisch aus zwei isomeren Verbindungen darstellen. Löslich in Eisessig. Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung mit braunroter Farbe.

**4'-Methyl-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]**  $C_7H_5N_2Se$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von 1 Mol Selenioxyd in eine wäbr. Lösung von 1 Mol 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) und Erwärmen der Flüssigkeit auf ca. 80° (HINSBERG, B. 22, 863). Beim Erwärmen von 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) mit Selensäure in wäbr. Lösung (H., B. 23, 1397). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die in der Kälte nur schwach, in der Wärme intensiv chinoxalinähnlich riechen. F: 72—73°; Kp: 267° (unkorr.) (H., B. 22, 864). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser (H., B. 22, 864). — Beständig gegen konz. Salpetersäure oder Chromschwefelsäure in der Wärme (H., B. 22, 864). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) und Selen; beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure erhält man 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) und Selenwasserstoff (H., B. 22, 864). Reagiert nicht mit salpetriger Säure oder Essigsäureanhydrid (H., B. 22, 865). Ziemlich giftig (H., B. 22, 865). — Die Salze mit Mineralsäuren sind gelb und werden durch Wasser zerlegt (H., B. 22, 864). Gibt mit Jod und Jodwasserstoffsäure ein grünes Perjodid (H., B. 22, 864). — Hydrochlorid. Schwer löslich in konz. Salzsäure (H., B. 22, 864). —  $2C_7H_5N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadelchen. Wird durch Wasser zersetzt (H., B. 22, 864).

**Bz-Chlor-Derivat**  $C_7H_5N_2ClSe = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot \text{Se} \cdot \text{N} \cdot \text{N}$ . B. Bei gelindem Erwärmen von salzsauerm 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) mit 1 Mol Selenioxyd in konz. Salzsäure (HINSBERG, B. 23, 1395). — Eigenartig riechende Nadeln. F: 149—150°. Mit Wasserdampf destillierbar. Schwerer löslich als 4'-Methyl-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]. Schwache Base. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure nicht näher beschriebenes x-Chlor-3.4-diamino-toluol (F: oberhalb 100°) und Selenwasserstoff. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbrote Färbung.



**1-Phenyl-5- $\alpha$ -thienyl-pyrazol**  $C_{13}H_{10}N_2S =$  
$$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{HC}-\text{CH} \end{array}$$
 B. Bei der Destillation von 1-Phenyl-5- $\alpha$ -thienyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (SALVATORI, G. 21 II, 277). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, schwer in Petroläther und Wasser. Unzer setzt löslich in konz. Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° 2-Äthyl-1-phenyl-5- $\alpha$ -thienyl-pyrazoliumjodid(?) [farblose Prismen (aus Wasser); F: 173—174°]. —  $2C_{13}H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Flocken.

### 3. Stammkerne $C_8H_8ON_2$ .

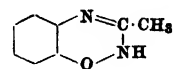
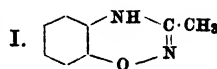
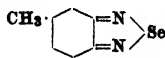
1. **3-Methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]**  $C_8H_8ON_2$ , Formel I bzw. II.

**3-Methyl-[benzo-1.2.4-thiodiazin]-1-di-**

**oxyd**  $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SO}_2 \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}=\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \end{array}$ . B. Durch 2-stdg. Erhitzen von 2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid auf 200° (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 6, 14). — Prismen (aus Alkohol). Triklin (SÖDERSTRÖM). F: 263—264°. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° 3.4-Dimethyl-[benzo-1.2.4-thiodiazin]-1-dioxyd.

**3.4-Dimethyl-[benzo-1.2.4-thiodiazin]-1-dioxyd**  $C_8H_{10}O_2N_2S =$

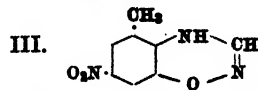
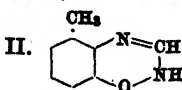
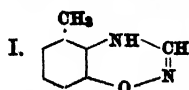
$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SO}_2 \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-[benzo-1.2.4-thiodiazin]-1-dioxyd durch Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 16). Durch Erhitzen von 2-[Acetylmethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1)-amid auf 190—200° (EKBOM, S. 12, 18). — Tafeln und Nadeln (aus Alkohol). Monoklin(?) (SÖDERSTRÖM). F: 237—238°. Schwer löslich in Alkohol.





2. 5-Methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]  $C_8H_9ON_2$ , Formel I bezw. II.

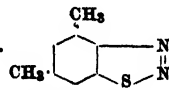
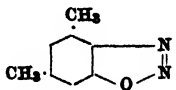
7-Nitro-5-methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]  $C_8H_7O_2N_2$ , Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, A. 400 [1912], 328. — B. Aus



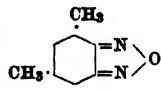
7-Nitro-5-methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4588) beim Behandeln mit 2 Mol 0,1n-Alkalilauge (JOWITSCHITSCHE, B. 39, 3829). — Bläugelbe Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich von 240° an; schmilzt bei 254° und zersetzt sich gleich danach (J.). Ist frisch gefällt leicht löslich in verd. Säuren, ziemlich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in Alkalien (J.). — Liefert beim Kochen mit etwas mehr als 6 Mol 0,1n-Alkalilauge [4-Nitro-6-oxy-2-methyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 590) (J.; vgl. S., L.). Beim Kochen mit Säuren erhält man farblose, bei der Einw. von Alkalien gelb werdende Nadeln vom Schmelzpunkt 254° (6-Nitro-4-methyl-benzoxazon?) (J.; vgl. S., L.; BALABAN, Soc. 1930, 2353).

3. 4.6-Dimethyl-[benzo-1.2.3-oxdiazol]  $C_8H_9ON_2$ , Formel IV.

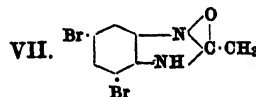
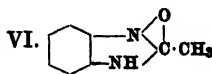
4.6-Dimethyl-[benzo-1.2.3-thiodiazol]  $C_8H_9N_2S$ , Formel V. B. Man erhitzt 2.4.6-Tri-methyl-benzthiazol (S. 52) mit Kaliumhydroxyd und Alkohol im Rohr auf 180—190°, diazotiert das erhaltene, rohe 4-Amino-5-mercapto-1.3-dimethyl-benzol und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (JACOBSON, NEY, B. 22, 909, 910; A. 277, 232, 234). — Nadeln. F: 37° (J., N., B. 22, 910; A. 277, 234). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (J., N., A. 277, 234). — Liefert bei langsamem Erhitzen auf 200—250° 1.3.5.7-Tetramethylthianthren (Bd. XIX, S. 51) (J., N., B. 22, 910, 911; A. 277, 235).



4. 3'.5'-Dimethyl-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 4.6-Dimethyl-benzfurazan  $C_8H_9ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Destillation einer alkal. Lösung von 3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)-dioxim mit Wasserdampf (ZINCKE, SCHWARZ, A. 307, 48). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

5. 2-Methyl-benzimidazol-2.3-oxyd  $C_8H_9ON_2$ , Formel VI.

5.7-Dibrom-2-methyl-benzimidazol-2.3-oxyd  $C_8H_7ON_2Br_2$ , Formel VII, s. Bd. XXIII, S. 148.

4. Stammkerne  $C_8H_{10}ON_2$ .

1. 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin, O-N-Äthyliden-benzamidoxim  $C_8H_{10}ON_2$ , 
$$HN-C_6H_5 \quad N=C_6H_5$$
 bezw. 
$$CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot N \quad CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot NH$$
 B. Aus Benzamidoxim und Acetaldehyd beim Erhitzen für sich oder beim Aufbewahren in warmer wäßriger Lösung (TIEMANN, B. 22, 2412, 2414). — Prismen (aus Wasser). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich leicht in Säuren. — Liefert bei der Einw. von 0,4 Mol Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Säuren in die Komponenten: —  $C_8H_{10}ON_2 + HCl$ . Krystalle (aus Äther). —  $2C_8H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbener Niederschlag (aus konz. Salzsäure). Unverändert löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

5-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin, 4-Nitro-O-N-äthyliden-benzamidoxim  $C_8H_9O_2N_2$ , 
$$HN-C_6H_4 \cdot NO_2 \quad N=C_6H_4 \cdot NO_2$$
 bezw. 
$$CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot N \quad CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot NH$$
 B. Beim Aufbewahren einer wäbr. Lösung von 4-Nitro-benzamidoxim mit Acetaldehyd oder beim Lösen von 4-Nitro-benzamidoxim in Acetaldehyd (WEISE, B. 22, 2424). — Dunkelgelbe Nadeln. F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Wird von Oxydationsmitteln in 5-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol umgewandelt. Beständig gegen kalte verdünnte Säuren und Alkalien. Zerfällt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure oder mit warmen verdünnten Säuren in die Komponenten. Die heiße wäßrige Lösung wird beim

Zusatz einiger Tropfen verd. Natronlauge tiefrot; hierbei scheiden sich schwer lösliche gelbe Flocken einer Verbindung vom Schmelzpunkt 252° ab.

**5-Chlormethyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin, 4-Nitro-O.N-[β-chlor-äthyliden]-benzamidoxim**  $C_9H_8O_2N_2Cl =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.

$\text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzamidoxim und α,β-Dichlor-diäthyläther (Bd. I, S. 612) mit Wasser (Wiese, B. 22, 2426). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 176°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. In Wasser leichter löslich als 4-Nitro-O.N-äthyliden-benzamidoxim.

**2. 2-Methyl-5-phenyl-Δ<sup>2</sup>-1.3.4-oxdiazolin**  $C_9H_{10}ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} - \text{N} \end{array}$

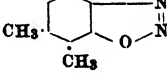
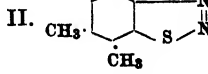
**4-Acetyl-2-methyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazolin**  $C_{11}H_{12}O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} - \text{N} \end{array}$


B. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Silbersalz des Benzaldehyd-acetylhydrazons in siedendem Äther (STOLLÉ, MÜNCH, J. pr. [2] 70, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung namentlich in der Wärme auf Zusatz von etwas Natronlauge. Bei 2–3-tägigem Aufbewahren der alkoh. Lösung mit wenigen Tropfen verd. Salzsäure erhält man Benzaldehyd-acetylhydrazon und symm. Diacetylhydrazin. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure wurden unter den Zerfallsprodukten Benzaldehyd und salzsaures Hydrazin nachgewiesen.

**4-Benzoyl-2-methyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazolin**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} - \text{N} \end{array}$

B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des Benzaldehyd-acetylhydrazons in siedendem Äther (STOLLÉ, MÜNCH, J. pr. [2] 70, 411). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 53°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, kaum löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nach Zusatz von Natronlauge. Zerfällt beim Behandeln mit verd. Salzsäure in Acetyl-benzhydrazid und Benzaldehyd.

**3. 4.6.7-Trimethyl-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_9H_{10}ON_2$ , Formel I.

**4.6.7-Trimethyl-[benzo-1.2.3-thiodiazol]** I.  II.   
 $C_9H_{10}N_2S$ , Formel II. B. Man erhitzt 2.4.6.7-Tetramethyl-benzthiazol (S. 54) mit Kaliumhydroxyd und Alkohol im Rohr auf 180–190°, diazotiert das erhaltene, rohe 5-Amino-6-mercapto-1.2.4-trimethyl-benzol und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (JACOBSON, NEY, B. 22, 909, 910; A. 277, 232, 236). — Schwach riechende (J., N., A. 277, 236) Prismen (aus Alkohol). F: 85°. — Zersetzt sich unter Stickstoff-Abspaltung erst bei ca. 270° (J., N., A. 277, 236).

**4. 2.5-Dimethyl-benzimidazol-2.3-oxyd**  $C_9H_{10}ON_2$ ,  a. nebenstehende Formel, s. Bd. XXIII, S. 162.

**5. Stammkerne**  $C_{10}H_{11}ON_2$ .

**1. 5-Methyl-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Äthyliden-p-tolamidoxim**  $C_{10}H_{11}ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Acetaldehyd oder seiner wäßr. Lösung auf p-Tolamidoxim (SCHUBART, B. 22, 2437). — F: 127,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Wird aus Benzol durch Ligroin gefällt. Ziemlich leicht löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser.

**2. 5-Äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Propyliden-benzamidoxim**  $C_{10}H_{12}ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$ . B. Aus Benzamidoxim und Propionaldehyd in viel Wasser (ZIMMER, B. 22, 3142). — Krystalle (aus Wasser). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser. — Geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter essigsaurer Lösung in 5-Äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol über. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Alkalien. —  $C_{10}H_{11}ON_2 + \text{HCl}$ . Niederschlag (aus Äther).

**6. 5-Isopropyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Isobutyliden-benzamidoxim**  $C_{11}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  . B. Aus

Benzamidoxim und Isobutylaldehyd in Wasser + wenig Alkohol (ZIMMER, B. 22, 3143). — Nadeln (aus Wasser). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und warmem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark verdünnter essigsaurer Lösung 5-Isopropyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol. Wird bei gelindem Erwärmen mit verd. Säuren und Alkalien gespalten. —  $C_{11}H_{14}ON_2 + \text{HCl}$ .

**7. 5-Isobutyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Isoamyliden-benzamidoxim**  $C_{13}H_{18}ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  . B.

Aus Benzamidoxim und Isovaleraldehyd in Wasser + wenig Alkohol (ZIMMER, B. 22, 3145). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter essigsaurer Lösung 5-Isobutyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol. Wird beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien gespalten. —  $C_{13}H_{18}ON_2 + \text{HCl}$ .

**E. Stammkerne  $C_nH_{2n-10}ON_2$ .**

**1. Stammkerne  $C_6H_8ON_2$ .**

**1. 5-Phenyl-1.2.3-oxdiazol**  $C_6H_8ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  .

**5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol**  $C_6H_8N_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$  . B. Beim Erhitzen von 5-Phenyl-

1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4) (S. 709) auf 160–170° (WOLFF, HALL, A. 333, 12). — Nitrobenzolzartig riechende Prismen (aus 70%igem Alkohol). F: 53–53,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Löst sich in konz. Salzsäure und wird hieraus durch Wasser unverändert gefällt. — Wird durch heiße alkoholische Kalilauge oder durch Zinn und Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff langsam zersetzt. —  $C_6H_8N_2S + \text{HgCl}_2$ . Nadeln. Wird bei 160° gelbbraun und schmilzt bei 167° (Zers.).

Hydroxymethylat  $C_6H_8ON_2S = C_6H_8N_2S(\text{CH}_2)(\text{OH})$ . B. Das Jodid entsteht bei 8-stdg. Erhitzen von 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol mit Methyljodid im Rohr auf 110–120° (WOLFF, HALL, A. 333, 13). — Die freie, stark alkalisch reagierende Base konnte nur in wäßr. Lösung erhalten werden. — Chlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_8N_2S \cdot \text{I}$ . Hellgelbe Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig gegen 136°, wasserfrei bei 158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, sehr leicht in der Wärme. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. —  $C_6H_8N_2S \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 180°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln. F: 161°.

**2. 3-Phenyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Phenyl-furazan**  $C_6H_8ON_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  .

B. Man leitet in eine alkal. Lösung des niedrigschmelzenden oder hochschmelzenden Phenylglyoxims (Bd. VII, S. 672, 673) Kohlendioxyd ein und extrahiert aus dem erhaltenen Niederschlag das entstandene Phenylfurazan mit Chloroform; aus dem in Chloroform unlöslichen Teil des Niederschlags erhält man bei Einw. von kaltem Acetanhydrid und Versetzen mit Natronlauge eine weitere Menge Phenylfurazan (RUSSANOW, B. 24, 3503, 3508). Phenylfurazan entsteht auch bei der Destillation der beiden Phenylglyoxime oder des Phenylglyoximdiacetats mit Wasserdampf sowie beim Stehenlassen von Phenylglyoximdiacetat mit Soda-Lösung (Rr.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 36°. Verflüchtigt sich an der Luft oder mit Wasserdampf außerordentlich rasch. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in kalten Alkalien. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Natronlauge oder Soda-Lösung  $\alpha$ -Oximino-phenyllessigsäure-nitril (Bd. X, S. 660).

**3-Phenyl-furazan-oxyd, Phenylfuroxan**  $C_8H_6O_2N_2 = \begin{array}{c} HC-C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} HC-C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$ ). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (SCHOLL, B. 23, 3504). — B. Aus dem niedrigschmelzenden Phenylglyoxim (Bd. VII, S. 672) bei der Einw. von Stickstofftetroxyd in Äther in der Kälte (SCHOLL, B. 23, 3503; WIELAND, SEMPER, A. 358, 57; W., A. 424 [1921], 115; PONZIO, G. 53 [1923], 379, 382, 507; 66 [1936], 119; MILONE, G. 59 [1929], 267, 271). — Prismatische Nadeln (aus Methanol + konz. Salzsäure). F: 111–112° (ohne Zersetzung) (Po., G. 66, 119). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin (SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure und wird hieraus auf Zusatz von Wasser unverändert gefällt (W., SE.). — Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erfolgt teilweise Zersetzung (SCH.; W., SE.; Po., G. 66, 122). Beim Kochen mit Wasser entstehen Formhydroxamsäure (Bd. II, S. 90), Benzonitril und Benzonitriloxyd (S. 38), das sich schnell zu Diphenylfuroxan (S. 590) polymerisiert (W., SE.). Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht verändert (W., SE.; vgl. auch Po., G. 66, 116). Eine äther. Lösung von Phenylfuroxan liefert bei der Einw. von 2 Mol eiskaltem verdünntem Ammoniak  $\alpha$ -Oximino-phenylelessigsäure-amidoxim (Bd. X, S. 661) (W., SE.). Bei der Einw. von 1 Mol verd. Kalilauge auf die alkoh. Lösung oder von Soda-Lösung auf die äther. Lösung von Phenylfuroxan in der Kälte erhält man 3-Phenyl-1.2.5-oxdiazolon-(4) (S. 646) (W., SE.; vgl. indessen Po., G. 66, 114, 127). Einw. von Phosphor-pentachlorid: W., SE.; vgl. dagegen Po., AVOGADRO, G. 57 [1927], 129; MIL. Gibt bei der Einw. von Anilin in Gegenwart von Benzol  $\alpha$ -Oximino-phenylelessigsäure-anilidoxim (Bd. XII, S. 521); reagiert analog mit Phenylhydrazin (W., SE.).

**4-Nitro-3-phenyl-furazan-oxyd, Nitro-phenyl-furoxan**  $C_8H_6O_4N_2 = \begin{array}{c} O_2N-C-C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} O_2N-C-C_6H_5 \\ | \quad | \\ O \cdot N \cdot O \cdot N \end{array}$ ). B. Neben anderen Produkten bei der Einw. nitroser Gase auf Zimtaldehyd in Eisessig unter Kühlung (WIELAND, A. 328, 206, 243, 251). — Scharf riechende, hellgelbe Blättchen (aus Methanol) oder Nadeln (aus Wasser). F: 100°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel und Säuren. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Wärme 4-Amino-3-phenyl-furazan-oxyd (S. 646). Bei der Einw. von alkoh. Alkali erhält man Äthoxy-phenyl-furoxan (S. 608). Zersetzung durch wäfr. Alkalien: W., A. 328, 208, 209.

## 2. Stammkerne $C_8H_6ON_2$ .

**1. 3-Methyl-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-acetamidoxim**  $C_9H_8ON_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus salzsaurem Äthenylamidoxim (Bd. II, S. 188) beim Zusammenschmelzen mit Benzoylchlorid (NORDMANN, B. 17, 2754). Beim Erhitzen des Benzoats des Malonsäure-monoamidoxims (Bd. IX, S. 299) (MODEEN, B. 27, 261 Ref.). — Aromatisch riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57° (No.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (No.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin; unverändert löslich in konz. Salpetersäure und in konz. Schwefelsäure (No.).

**2. 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-benzamidoxim**  $C_9H_8ON_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) und Acetanhydrid bei kurzem Kochen (TIEMANN, KRÜGER, B. 17, 1696) oder beim Auflösen in Äther, Verdunsten des Äthers und kurzem Erhitzen des Rückstands (O. SCHULZ, B. 18, 1085). Beim Kochen von O-Acetyl-benzamidoxim (Bd. IX, S. 307) mit Wasser (SCH.). Aus O.N-Äthyliden-benzamidoxim (S. 572) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure (TIE., B. 22, 2413). Beim Kochen von 3-Phenyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol (S. 653) in alkal. Lösung (TIE., B. 22, 2415). — Nadeln (durch Sublimation). F: 41° (TIE., K.; SCH.). Kp: 244° (SCH.). Mit Wasserdampf flüchtig (TIE., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (TIE., K.).

**5-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol**  $C_9H_7O_3N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus 3-Nitro-benzamidoxim (Bd. IX, S. 387) bei der Einw. von Acetanhydrid (SCHÖFFR,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

B. 18, 1066). — Nadeln. F: 109°. Sublimierbar. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in Wasser. — Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

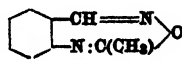
**5-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_7O_2N_3$ ,  $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$

B. Analog der vorangehenden Verbindung (WEISE, B. 22, 2420). Entsteht auch aus 3-[4-Nitro-phenyl]-5-acetyl-1.2.4-oxdiazol (S. 653) beim Erhitzen mit Alkaliläugen (W., B. 22, 2428). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Wird von Säuren und Alkalien nicht zersetzt.

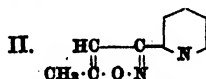
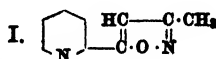
**3. 3-Methyl-4-phenyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-phenyl-furazan**  $C_9H_9ON_2$ ,  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C-O \cdot CH_3 \\ | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$

**3-Methyl-4-phenyl-furazan-oxyd, Methyl-phenyl-furoxan**  $C_8H_7O_2N_2$ ,  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C-O \cdot CH_3 \\ | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C-O \cdot CH_3 \\ | \\ O \cdot N \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Durch Oxydation von Acetylbenzoyldioxid (Bd. VII, S. 678) mit alkal. Kaliumferriocyanid-Lösung (BORSCH, B. 40, 740). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 95°.

**4. O.N-Äthenyl-[2-amino-benzaldoxim]**, „Benzo-methyl-heptoxdiazin“  $C_8H_7ON_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BISCHLER, B. 26, 1901; MEISENHEDER, DIEDRICH, B. 57 [1924], 1717.  
— B. Bei 6-tägigem Aufbewahren einer unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung aus 2-Amino-benzaldoxim, Eisessig und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (AUFWERS, B. 29, 1261). — Nadeln (aus Ligroin). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin; löslich in Natronlauge mit roter Farbe (AU.). — Bei mehrwöchigem Stehenlassen mit verd. Natronlauge wird 2-Amino-benzaldoxim regeneriert (AU.). — Gibt mit Quecksilberchlorid ein krystallinisches Doppelsalz (AU.).

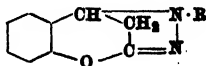


**5. 3(oder 5) - Methyl - 5(oder 3) -  $\alpha$ -pyridyl-isoxazol**  $C_8H_7ON_3$ , Formel I oder II (s. a. No. 6). B. Bei längerer Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig auf das Monoxim des 2-Acetoacetyl-pyridins (Bd. XXI, S. 429) (MICHO, M. 17, 451). — Prismen (aus Petroläther). F: 48° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird von Salzsäure nicht zersetzt. Gibt ein zerfließliches Hydrochlorid.



**6. 5(oder 3)-Methyl-3(oder 5)- $\alpha$ -pyridyl-isoxazol**  $C_8H_7ON_3$ , Formel II oder I (s. a. No. 5). B. Bei längerer Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff auf das Dioxim des 2-Acetoacetyl-pyridins (Bd. XXI, S. 429) (MICHO, M. 17, 454). — Prismen (aus Petroläther). F: 37,5°. Sehr leicht löslich in Petroläther. — Wird von Salzsäure nicht zersetzt. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser).

**7. Stammkern**  $C_6H_5ON_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H).  
Verbindung  $C_{11}H_{11}ON_2$ , s. nebenstehende Formel (R =  $C_6H_5$ ).  
Vgl. hierzu Bd. XVII, S. 331 Anm.



### 3. Stammkerne $C_{10}H_{10}ON_2$

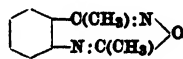
**1. 5-Methyl-3-benzyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-phenacetamidoxim**  $C_{16}H_{19}ON_3$ ,  $\begin{array}{c} N-C_6H_5 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Kochen von O-Acetyl-phenacetamidoxim (Bd. IX, S. 446) mit Wasser (KNUDSEN, B. 18, 1071). — Flüssig. Kp: 262°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

**2. 5-Methyl-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-p-tolamidoxim**  $C_{16}H_{19}ON_3$ ,  $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Kochen von p-Tolamidoxim (Bd. IX, S. 492) mit 1 Mol Acetanhydrid (SCHUBART, B. 22, 2433). — Prismen. F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; unlöslich in Säuren und Alkalien. Mit Wasserdampf flüchtig.

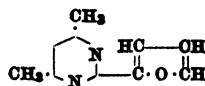
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

3. *5-Äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol*  $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} N-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . B. Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) bei Einw. von Propionsäureanhydrid in Äther, Abdunsten des Äthers und anschließendem kurzen Erwärmen (O. SCHULZ, B. 18, 1085). Bei der Oxydation von 5-Äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin (S. 573) mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (ZIMMER, B. 22, 3143). — Öl. Kp: 230—235° (Z.), 255° (SCH.). Löslich in Alkohol (Z.).

4. *O.N-Äthenyl-[2-amino-acetophenon-oxim]*, „Benzodimethyl-heptoxdiazin“  $C_{10}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BISCHLER, B. 26, 1901; MEISENHIMER, DIEDRICH, B. 57 [1924], 1717. — B. Bei mehrtägigem Aufbewahren von 2-Amino-acetophenon-oxim (Bd. XIV, S. 42) oder 2-Acetamino-acetophenon-oxim (Bd. XIV, S. 43) in einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch aus Eisessig und Acetanhydrid (AUWERS, v. MEYENBURG, B. 24, 2375, 2379). Entsteht auch bei mehrtägiger Einw. von überschüssigem Hydroxylamin auf 2-Acetamino-acetophenon (Bd. XIV, S. 42) in verd. Alkohol, zuletzt in der Wärme (Br., B. 26, 1902). — Nadeln mit 3 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 61—63° (Br.), wasserfrei bei 103—105° (Br.), 103° (Au., M.). Wird beim Liegen an trockener Luft gelb, beim Liegen an feuchter Luft rot (Au., M.). In kleinen Mengen unzerseht sublimierbar (Au., M.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; schwer löslich in konz. Alkalilauge (Au., M.). Zeigt in wäßriger oder alkalischer Lösung grüne Fluorescenz (Au., M.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad 2-Amino-acetophenon-oxim (Au., M.; Au., B. 29, 1262). — Gibt mit Quecksilberchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz (Au., M.).



5. *4.6-Dimethyl-2-α-furyl-pyrimidin*  $C_{10}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Acetylaceton auf Furfurylamidin (Bd. XVIII, S. 279) in verd. Kaliumcarbonat-Lösung (PINNER, B. 26, 2125). — F: 54°. Kp: 263°.



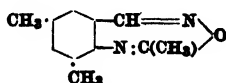
#### 4. Stammkerne $C_{11}H_{13}ON_2$ .

1. *5-Methyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-[2.4-dimethyl-benzamidoxim]*  $C_{11}H_{13}ON_2 = \begin{matrix} N-C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . B. Aus 2.4-Dimethyl-benzamidoxim (Bd. IX, S. 533) bei der Einw. von Acetanhydrid in der Wärme (OFFENHEIMER, B. 22, 2445). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf flüchtig.

2. *5-Propyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol*  $C_{11}H_{13}ON_2 = \begin{matrix} N-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . B. Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) bei Einw. von Buttersäureanhydrid in Äther, Abdunsten des Äthers und anschließendem kurzen Erwärmen (SCHULZ, B. 18, 1085). — Öl. Kp: 265°. Flüchtig mit Wasser- und Ätherdampf.

3. *5-Isopropyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol*  $C_{11}H_{13}ON_2 = \begin{matrix} N-C_6H_5 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot \dot{C} \cdot O \cdot N \end{matrix}$ . B. Bei der Oxydation von 5-Isopropyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin (S. 574) mit Permanganat in verd. Essigsäure (ZIMMER, B. 22, 3144). — Öl. Kp: 253—255°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

4. *O.N-Äthenyl-[2-amino-mesitylenaldoxim]*  $C_{11}H_{13}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BISCHLER, B. 26, 1901; MEISENHIMER, DIEDRICH, B. 57 [1924], 1717. — B. Beim Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2-Amino-mesitylenaldoxim (Bd. XIV, S. 65) in Eisessig + Acetanhydrid (BAMBERGER, WEILER, J. pr. [2] 58, 348). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 166,5—168° (Ba., W.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Benzol, löslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure (Ba., W.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure eine nicht näher beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 191,5—192,5° [Krystalle (aus verd. Alkohol); schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Kalilauge] (Ba., W.). — Liefert in konz. Lösung mit Quecksilberchlorid einen gelblichen Niederschlag (Ba., W.).

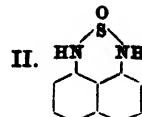
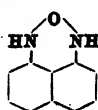


5. 5-Isobutyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol  $C_{11}H_{14}ON_2 =$ 

$N-C_6H_5$ . B. Bei der Oxydation von 5-Isobutyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin (S. 574) mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (ZIMMER, B. 22, 3145). — Öl. Kp: 257°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Mit Wasserdampf flüchtig.

F. Stammkerne  $C_nH_{2n-12}ON_2$ .1. Stammkern  $C_{10}H_8ON_2$ , Formel I.

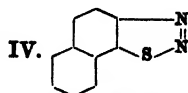
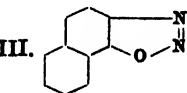
N.N'-Thionyl-naphthylendiamin-(1.8)  $C_{10}H_8ON_2S$ , I. Formel II. Diese Konstitution kommt vielleicht der Bd. XIII, S. 206 beschriebenen Verbindung  $C_{10}H_8ON_2S$  zu.

2. 5-Methyl-3-styryl-1.2.4-oxdiazol  $C_{11}H_{10}ON_2 =$ 

$N-CH:CH-C_6H_5$ . B. Bei kurzem Erwärmen von Zimtsäureamidoxim (Bd. IX, S. 590) mit Acetanhydrid (WOLFF, B. 19, 1509) — Krystalle (aus Essigsäure). F: 78°. Sublimierbar. Mit Wasserdampf flüchtig.

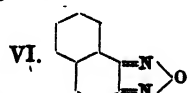
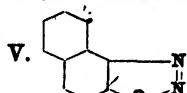
G. Stammkerne  $C_nH_{2n-14}ON_2$ .1. Stammkerne  $C_{10}H_6ON_2$ .

1. [Naphtho-2'1':4.5-(1.2.3-oxdiazol)]<sup>1)</sup>  $C_{10}H_6ON_2$ , Formel III. Vgl. 2-Diazo-naphthol-(1), Bd. XVI, S. 533.



[Naphtho-2'1':4.5-(1.2.3-thiodiazol)]<sup>1)</sup>  $C_{10}H_6N_2S$ , Formel IV. B. Beim Erhitzen von S.N-Äthenyl-[2-amino-thionaphthol-(1)] (S. 68) mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Wasser auf 220—230° und Behandeln der Schmelze mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in der Kälte (JACOBSON, SCHWARZ, A. 277, 280). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Ligroin). F: 89°. Zersetzt sich oberhalb 185° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; löslich in kalter, konzentrierter Salzsäure. — Die alkoh. Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen blättrigen Niederschlag.

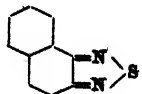
2. [Naphtho-1'2':4.5-(1.2.3-oxdiazol)]<sup>1)</sup>  $C_{10}H_6ON_2$ , Formel V. Vgl. 1-Diazo-naphthol-(2), Bd. XVI, S. 534.



3. [Naphtho-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>,

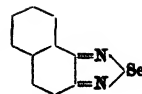
[Naphtho-1'2':3.4-furazan]<sup>1)</sup>  $C_{10}H_6ON_2$ , Formel VI. B. Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) bzw. Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Salzsäure im Rohr auf 150° bzw. auf 130° (GOLDSCHMIDT, B. 17, 216, 803). Bei der Oxydation von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) mit Kaliumferriocyanid oder Alkalihypobromit in alkal. Lösung (ILJINSKI, B. 19, 347). Bei der Oxydation von Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 718) mit Kaliumferriocyanid in alkal. Lösung (HARDEN, A. 255, 156). Beim Schmelzen von Naphthochinon-(1.2)-dioxim (BRÖMKE, B. 21, 392), beim Erwärmen desselben mit verd. Schwefelsäure, Natronlauge oder Ammoniak (Go., SCHMID, B. 17, 2067) sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid (Go., SCH.,) oder Phenylisocyanat (Go., B. 22, 3107). Bei der Reduktion von 1.2-Dinitroso-naphthalin (Bd. VII, S. 719) mit Zinn und Salzsäure bei 60—70° (PONZIO, G. 26 II, 315). Beim Kochen von [Naphtho-1'2':3.4-furazan]-carbonsäure-(3') mit überschüssiger Alkalilauge oder mit 50%iger Schwefelsäure (v. KOSTANECKI, B. 26, 2900). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). Monoklin (TREADWELL, B. 17, 804). F: 78° (Go., B. 17, 216; 22, 3107; HA., ILJ.). Mit Wasserdampf flüchtig (HA., ILJ.). Unlöslich in Alkalien (Go.).

[Naphtho-1'2':3.4-(1.2.5-thiodiazol)]<sup>1)</sup>  $C_{10}H_6N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.2) mit Natriumdisulfid in verd. Alkohol im Rohr auf 180—200° (HINSBERG, B. 23, 1393) oder mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, ERDMANN, B. 23, 2204). — Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F: 81° (H., Mr., E.). Mit Wasserdampf flüchtig (H.). Mäßig löslich in Wasser (H.). Schwache Base (H.).



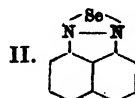
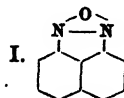
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[Naphtho-1'2':3,4-(1,2,5-selenodiazol)]<sup>1)</sup>  $C_{10}H_6N_2Se$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1,2)-sulfat in Natriumacetat-Lösung bei Einw. von Selendioxyd (HINSBERG, *B.* 23, 866). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 128—129°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Gelb umschlägt. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Selen und Naphthylendiamin-(1,2).



#### 4. Stammkern $C_{10}H_6ON_2$ , Formel I.

Verbindung  $C_{10}H_6N_2Se$ , Formel II. Über ein Produkt, dem von SACHS, *A.* 365, 150 diese Formel zugeschrieben wurde, vgl. HINSBERG, *B.* 52 [1919], 21.



#### 2. 2- $\alpha$ -Furyl-benzimidazol $C_{11}H_7ON_2$ , Formel III.

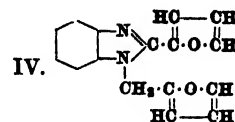
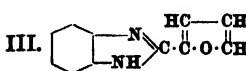
##### 1-Furfuryl-2- $\alpha$ -furyl-benzimidazol

(Phenylfurfuraldehydin)  $C_{16}H_{11}O_4N_2$ , Formel IV. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* 19, 2025. — *B.* Aus salzsauerm o-Phenylendiamin bei der Einw. von 2 Mol

Furfuryl in Wasser (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1655). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 95—96° (L., E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure (L., E.). —  $C_{14}H_{11}O_4N_2 + H_2SO_4$  (L., E.). —  $C_{14}H_{11}O_4N_2 + HNO_3$ . Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Sehr schwer löslich in Wasser (L., E.). —  $2C_{14}H_{11}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol) (L., E.).

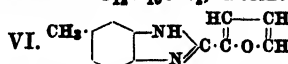
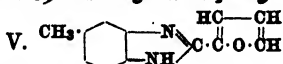
Hydroxymethylat  $C_{17}H_{13}O_4N_2 = [OC_6H_5 \cdot C_6H_4N_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O](CH_2)(OH)$ . — Jodid  $C_{17}H_{13}O_4N_2 \cdot I$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von Methyljodid bei 100° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1656). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 192—193°.

Hydroxyäthylat  $C_{19}H_{15}O_4N_2 = [OC_6H_5 \cdot C_6H_4N_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O](C_2H_5)(OH)$ . *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Furfuryl-2- $\alpha$ -furyl-benzimidazol beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1656). — Chloroplatinat  $2C_{19}H_{15}O_4N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Zersetzt sich teilweise schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

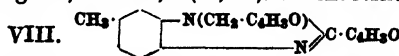
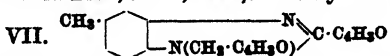


#### 3. Stammkerne $C_{12}H_{10}ON_2$ .

##### 1. 5(bzw. 6)-Methyl-2- $\alpha$ -furyl-benzimidazol $C_{13}H_{11}ON_2$ , Formel V bzw. VI.



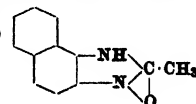
1-Furfuryl-5(oder 6)-methyl-2- $\alpha$ -furyl-benzimidazol  $C_{17}H_{14}O_4N_2$ , Formel VII oder VIII. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* 19, 2025. — *B.* Aus salzsauerm 3,4-Diaminotoluol (Bd. XIII, S. 148) bei der Einw. von Furfuryl in Wasser (LADENBURG, *B.* 11, 595; L., RÜGHEIMER, *B.* 11, 1658). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 128,5° (L., R.). Leicht löslich in



Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin; leicht löslich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure in der Wärme (L.). —  $C_{17}H_{14}O_4N_2 + HNO_3$ . Krystalle (aus Alkohol) (L.). —  $2C_{17}H_{14}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus wäbrigg-alkoholischer Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol (L.).

Hydroxymethylat  $C_{19}H_{16}O_4N_2 = [(OC_6H_5)(CH_3)C_6H_4N_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O](CH_2)(OH)$ . *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 11, 1658). — Die Salze sind sehr giftig (FALCK, *B.* 11, 1659). — Chlorid. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (L., R.). — Jodid  $C_{19}H_{16}O_4N_2 \cdot I$ . Blätter (aus Wasser). *F.*: 195,5° (Zers.) (L., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Perjodide:  $C_{19}H_{16}O_4N_2 \cdot I + 2I$ . *B.* Aus dem Jodid bei der Einw. von alkoh. Jod-Lösung (L., R.). Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 128—128°. —  $C_{19}H_{16}O_4N_2 \cdot I + 4I$ . *B.* Aus dem Jodid bei der Einw. überschüssiger Jod-Lösung (L., R.). Stahlblaue Säulen (aus Alkohol). *F.*: 109° (L., R.). — Chloroplatinat  $2C_{19}H_{16}O_4N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelber Niederschlag (L., R.).

2. 2-Methyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-1,2-oxyl<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. 1-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol], Bd. XXIII, S. 213.



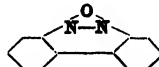
<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. 'Bd. XVII, S. 1—3.



**4. 5-Methyl-3- $\beta$ -naphthyl-1.2.4-oxdiazolin, O,N-Äthyliden- $\beta$ -naphthamidoxim**  $C_{15}H_{15}ON_2 = \begin{matrix} \text{HN} \text{---} \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} \text{N} \text{=O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthamidoxim (Bd. IX, S. 660) bei mehrtägiger Einw. von Acetaldehyd (RICHTER, B. 22, 2456). — Nadeln (aus Wasser). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser; unlöslich in verd. Säuren in der Kälte. Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in die Ausgangsverbindungen.

## H. Stammkerne $C_n H_{2n-16} ON_2$ .

**1. Phenazon-N,N'-oxyd**  $C_{12}H_8ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. Phenazon-N-oxyd, Bd. XXIII, S. 223.

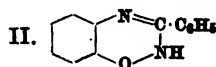
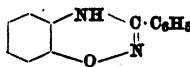


**2. Stammkerne  $C_{13}H_{10}ON_2$ .**

**1. 5-Methyl-3- $\alpha$ -naphthyl-1.2.4-oxdiazol, O,N-Äthenyl- $\alpha$ -naphthamidoxim**  $C_{13}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthamidoxim (Bd. IX, S. 650) beim Kochen mit Acetanhydrid (EKSTRAND, B. 20, 224). Aus  $\alpha$ -Naphthamidoximacetat beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit Wasser oder mit Alkalilaugen (RICHTER, B. 22, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 36° (E.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (E.).

**2. 5-Methyl-3- $\beta$ -naphthyl-1.2.4-oxdiazol, O,N-Äthenyl- $\beta$ -naphthamidoxim**  $C_{13}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Naphthamidoxim (Bd. IX, S. 660) mit Acetanhydrid (EKSTRAND, B. 20, 226). Aus  $\beta$ -Naphthamidoximacetat beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkalilaugen (RICHTER, B. 20, 227; 22, 2453). Aus 3- $\beta$ -Naphthyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol (S. 657) beim Behandeln mit Alkalilaugen (R., B. 22, 2457). — Schuppen (aus Alkohol). F: 85° (R.), 87° (E.).

**3. 3-Phenyl-5.6-benzo-1.2.4-oxdiazin, 3-Phenyl-2.4-benzazoxazin** I.  $C_{13}H_{10}ON_2$ , Formel I bzw. II.



**5'-Nitro-3-phenyl-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)]<sup>1)</sup>, 6-Nitro-3-phenyl-2.4-benzazoxazin**  $C_{13}H_9O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Aus Benzanilidoxim-[2.4-dinitro-phenyläther] (Bd. IX, S. 307) beim Kochen mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge (WERNER, HERBERGER, B. 32, 2687, 2689). — Rotbraune Prismen (aus verd. Chloroform-Lösung), gelbe Prismen oder Blättchen (aus konz. Chloroform-Lösung). Wird bei 168° dunkelrot; F: 173°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Chloroform. Gibt mit alkoh. Kalilauge blaue bis violette Lösungen.

**5'-Nitro-3.4-diphenyl-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)], 6-Nitro-3.4-diphenyl-2.4-benzazoxazin**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{matrix}$ . B. Aus Benzanilidoxim-[2.4-dinitro-phenyläther] (Bd. XII, S. 266) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, B. 32, 2691). — Gelbe Prismen (aus Chloroform). F: 168°.

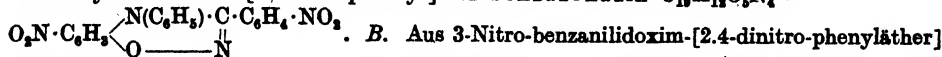
**4-Benzyl-5'-nitro-3-phenyl-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)], 4-Benzyl-6-nitro-3-phenyl-2.4-benzazoxazin**  $C_{20}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{matrix}$ . B. Aus Benzoesäure-benzylamidoxim-[2.4-dinitro-phenyläther] (Bd. XII, S. 1046) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, B. 32, 2696). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin.

**5'-Nitro-3-[3-nitro-phenyl]-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)], 6-Nitro-3-[3-nitro-phenyl]-2.4-benzazoxazin**  $C_{13}H_9O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{matrix}$  bzw. desmotrope Form. B. Aus 3-Nitro-benzamidoxim-[2.4-dinitro-phenyläther] (Bd. IX, S. 387)

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

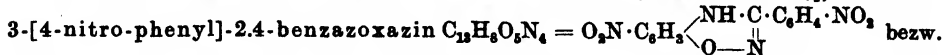
beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, *B.* 32, 2694). — Orangerote Prismen und Blättchen (aus Aceton). F: 118°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löst sich in alkoh. Alkalilauge mit dunkelblauer Farbe.

**4-Phenyl-5'-nitro-3-[3-nitro-phenyl]-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)],**  
**4-Phenyl-6-nitro-3-[3-nitro-phenyl]-2.4-benzazoxazin**  $C_{19}H_{13}O_5N_4 =$



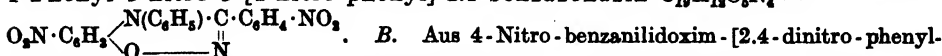
(Bd. XII, S. 268) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, *B.* 32, 2695). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 189°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

**5'-Nitro-3-[4-nitro-phenyl]-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)], 6-Nitro-3-[4-nitro-phenyl]-2.4-benzazoxazin**  $C_{19}H_9O_5N_4 =$



desmotrope Form. *B.* Aus 4-Nitro-benzamidoxim-[2.4-dinitro-phenyläther] (Bd. IX, S. 399) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, *B.* 32, 2693). — Dunkelrote Nadeln (aus Aceton). F: 126°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton.

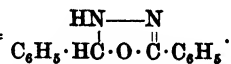
**4-Phenyl-5'-nitro-3-[4-nitro-phenyl]-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)],**  
**4-Phenyl-6-nitro-3-[4-nitro-phenyl]-2.4-benzazoxazin**  $C_{19}H_{13}O_5N_4 =$



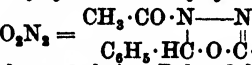
äther] (Bd. XII, S. 268) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, *B.* 32, 2694). — Orangegelbe Prismen (aus Chloroform). F: 182°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Ligroin.

### 3. Stammkerne $C_{14}H_{11}ON_3$ .

1. **2.5-Diphenyl- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazolin**  $C_{14}H_{11}ON_3 =$

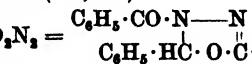


**4-Acetyl-2.5-diphenyl- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazolin**  $C_{16}H_{14}O_2N_3 =$



*B.* Aus der Silberverbindung des Benzaldehyd-benzoylhydrazons beim Behandeln mit Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 68, 421; ST., MÜNCH, *J. pr.* [2] 70, 410). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei längerer Einw. von wenig verd. Salzsäure in Äther + Alkohol in der Kälte Acetyl-benzhydrazid und Benzaldehyd; beim kurzen Kochen mit verd. Salzsäure in Alkohol erhält man Benzaldehyd-benzoylhydrazon (ST., M.).

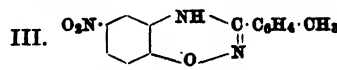
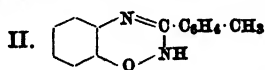
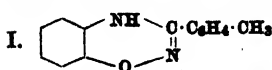
**4-Benzoyl-2.5-diphenyl- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiasolin**  $C_{21}H_{16}O_2N_3 =$



*B.* Aus der Silberverbindung des Benzaldehyd-benzoylhydrazons beim Kochen mit Benzoylchlorid in Äther (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 68, 421; ST., MÜNCH, *J. pr.* [2] 70, 408). — Krystalle. F: 138° (ST., M.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser (ST., M.). — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure unter Durchleiten von Wasserdampf N,N'-Dibenzoylhydrazin und Benzaldehyd (ST., M.).

2. **3-p-Tolyl-5.6-benzo-1.2.4-oxdiazin**, 3-p-Tolyl-2.4-benzazoxazin  $C_{14}H_{11}ON_3$ , Formel I bezw. II.

**5'-Nitro-3-p-tolyl-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)]<sup>1)</sup>**, 6-Nitro-3-p-tolyl-2.4-benzazoxazin  $C_{14}H_{11}O_5N_3$ , Formel III, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus p-Tolamid-



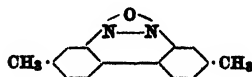
oxim-[2.4-dinitro-phenyläther] (Bd. IX, S. 493) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WERNER, HERBERGER, *B.* 32, 2692). — Dunkelorange Prismen und Tafeln (aus Chloroform). F: 185°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton und Chloroform. Löslich in alkoh. Kalilauge mit schwarzblauer Farbe.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4-Anilinoformyl-5'-nitro-3-p-tolyl-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)], 4-Anilinoformyl-6-nitro-3-p-tolyl-2.4-benzazoxazin  $C_{21}H_{16}O_4N_4 =$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} N(CO \cdot NH \cdot C_6H_4) \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad N \end{array}$ . B. Aus 5'-Nitro-3-p-tolyl-[benzo-1'2':5.6-(1.2.4-oxdiazin)] beim Erwärmen mit Phenylisocyanat (WERNER, HERBERGER, B. 82, 2692). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 270°. Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Aceton.

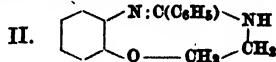
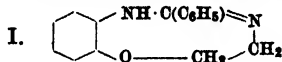
3. 2.7-Dimethyl-phenazon-9.10-oxyl  $C_{14}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. 2.7-Dimethyl-phenazon-9-oxyl, Bd. XXIII, S. 243.



#### 4. Stammkerne $C_{15}H_{14}ON_2$ .

1. 3-Phenyl-5-benzyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-β-Phenäthyliden-benzamidoxim  $C_{15}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} HN-C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot NH \end{array}$  bezw.  $\begin{array}{c} N=C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot NH \end{array}$ . B. Beim Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzamidoxim und Phenylacetaldehyd (ZIMMER, B. 22, 3141). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer verdünnter Essigsäure O.N-Phenäthyliden-benzamidoxim (S. 593). —  $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl$ . Krystalliner Niederschlag.

2. O.N'-Äthyliden-[N-(2-oxyl-phenyl)-benzamidin]  $C_{15}H_{14}ON_2$ , Formel I bezw. II. B. Aus [β-Benzamino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. IX, S. 205) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (WEDDIGE, J. pr. [2] 24, 250). — Blaßviolette Schuppen (aus Benzol). F: 149–151°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Die Lösung des Sulfats wird beim Zufügen von Eisenchlorid oder von Kaliumchromat kirschrot.

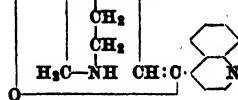


duktion mit Zinn und Salzsäure (WEDDIGE, J. pr. [2] 24, 250). — Blaßviolette Schuppen (aus Benzol). F: 149–151°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Die Lösung des Sulfats wird beim Zufügen von Eisenchlorid oder von Kaliumchromat kirschrot.

#### 5. Stammkerne $C_{19}H_{22}ON_2$ .

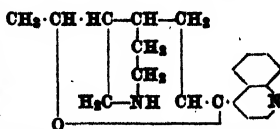
1. Isocinchonidin, Isopseudocinchonidin  $C_{19}H_{22}ON_2$ ,  $CH_3 \cdot CH \cdot HC \cdot CH \cdot CH_3$ , s. nebenstehende Formel.

a) α-Isocinchonidin, α-Isopseudocinchonidin  $C_{19}H_{22}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DUBAS, KONOPNICKI, SUSZKO, Roczniki Chemji 13 [1933], 465; C. 1933 II, 3704. — B. Aus α-Isocinchonin (S. 583) beim Erhitzen des sauren Sulfats ( $C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$ ) im Vakuum auf 140° (SKRAUP, ZWISCHER, M. 21, 558; SKR., M. 24, 332). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus heißem Ammoniak oder aus feuchtem Äther). F: 100–102°; beim Aufbewahren der Krystalle im Vakuum über Schwefelsäure sinkt der Schmelzpunkt (SKR.). Leicht löslich in Äther (SKR., Zw.). — Einw. von Chlor in konz. Salzsäure: KAAS, M. 26, 124. Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Äther N-Methyl-α-isocinchonidin (K.). —  $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + 3.5H_2O$ . Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (SKR.). Wird beim Reiben stark elektrisch. —  $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 235° bis 236° (korr.) (SKR., Zw.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Oxalat  $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4 + 6H_2O$ . Schuppen (aus Wasser) (SKR., Zw.).



N-Methyl-α-isocinchonidin, N-Methyl-α-isopseudocinchonidin  $C_{20}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot NC_{10}H_{16}O \cdot C_6H_5N$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus α-Isocinchonin bei Einw. von Methyljodid in Äther (KAAS, M. 26, 122). Das Hydrochlorid erhält man aus α-Isocinchonin-chl.-jodmethylat (S. 585) beim Kochen mit verd. Kalilauge und Versetzen des in verd. Alkohol gelösten Reaktionsprodukts mit Salzsäure (K.). —  $C_{20}H_{24}ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). —  $C_{20}H_{24}ON_2 + HI$ . Krystalle (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 248°.

b) β-Isocinchonidin, β-Isopseudocinchonidin  $C_{19}H_{22}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KONOPNICKI, LUDWICZAKÓWNA, SUSZKO, Roczniki Chemji 13 [1933], 361; C. 1934 I, 705. — B. Aus dem sauren Sulfat des β-Isocinchonins ( $C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$ ) (S. 586) beim Erhitzen im Vakuum auf 140° (SKRAUP, M. 21, 524; 24, 332). Beim Erhitzen von wasserfreiem neutralem Cinchotoxin-oxalat ( $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4$ ) (Bd. XXIV,



S. 204) mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SKR., EGERER, *M.* 24, 674). — Leicht löslich in Äther.  $[\alpha]_D^{20} + 4,9^\circ$  (Alkohol;  $p = 0,6$ ) (SKR., *M.* 24, 334). — Liefert bei der Oxydation mit wäsr. Kalium- oder Bariumpermanganat-Lösung bei 10–15° Cinchoninsäure und  $\beta$ -Isomerochinon (S. 586) (SKR., *M.* 24, 299). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Phosphor-pentachlorid in Chloroform erhält man eine Verbindung  $C_{19}H_{21}NCl(?)$  (s. u.) (KAAS, *M.* 25, 1147). Einw. von Brom in Chloroform + Alkohol: KA., *M.* 26, 121. Reaktion des Hydrojodids mit Jodwasserstoffsäure: SKR., *M.* 21, 528.  $\beta$ -Isocinchonin liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol N-Methyl- $\beta$ -isocinchonin (KA., *M.* 25, 1150). —  $C_{19}H_{21}ON_2 + HCl + 3H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (SKR., *M.* 21, 525; SKR., E.). Monoklin (IPPEN, *M.* 24, 676). Beginnt bei 70° zu sintern und schmilzt bei 132–133° (SKR., E.). 1 Tl. löst sich in der Kälte in etwa 2 Tln. Wasser (SKR., *M.* 21, 525). —  $C_{19}H_{21}ON_2 + HI + 2H_2O$ . Prismen (aus Wasser) (SKR., *M.* 21, 526; SKR., E.). F: 149–150° (unter Aufschäumen) (SKR., E.; Ko., L., S.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, löslich in etwa 10 Tln. siedendem Wasser (SKR., E.). —  $C_{19}H_{21}ON_2 + 2HI + 3H_2O$ . Gelbe, hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 163,5–165° (SKR., *M.* 21, 526). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

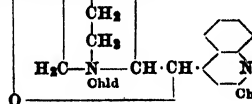
Verbindung  $C_{19}H_{21}N_2Cl(?)$ . B. Aus dem Hydrochlorid des  $\beta$ -Isocinchonins beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid in Chloroform (KAAS, *M.* 25, 1147). —  $C_{19}H_{21}N_2Cl + 2HCl$ . Gelbliche, hygroskopische Prismen. F: 150°.

N-Methyl- $\beta$ -isocinchonin, N-Methyl- $\beta$ -isopseudocinchonin  $C_{20}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot NC_{10}H_{11}O \cdot C_9H_9N$ . B. Aus  $\beta$ -Isocinchonin-Chld-jodmethylat (S. 587) beim Kochen mit verd. Kalilauge (KAAS, *M.* 25, 1151). Das Hydrojodid entsteht aus  $\beta$ -Isocinchonin beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol (K.). —  $C_{20}H_{24}ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). —  $C_{20}H_{24}ON_2 + HI$ . Gelbliche Prismen (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 268°.

N-Benzoyl- $\beta$ -isocinchonin, N-Benzoyl- $\beta$ -isopseudocinchonin  $C_{28}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_{10}H_{11}O \cdot C_9H_9N$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus  $\beta$ -Isocinchonin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Benzol (KAAS, *M.* 25, 1148). —  $C_{28}H_{30}O_2N_2 + HCl + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). F: 228°.

## 2. Isocinchonin $C_{19}H_{21}ON_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. $CH_3 \cdot CH \cdot HC \cdot CH \cdot CH_2$

a)  $\alpha$ -Isocinchonin, Cinchonin  $C_{19}H_{21}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KOENIGS, A. 347, 186; RABE, BÖTTCHER, B. 50 [1917], 128; LÉGER, Bl. [4] 23 [1918], 143; 25 [1919], 270; JUNGLEISCH, Lk., A. ch. [9] 14 [1920], 179. — Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (HESSE, A. 276, 93). — B. In geringer Menge neben anderen



Produkten beim Erhitzen von saurem schwefelsaurem  $\beta$ -Isocinchonin ( $C_{19}H_{21}ON_2 + H_2SO_4$ ) (S. 586) mit Schwefelsäure (D: 1,76) auf 100° (SKRAUP, *M.* 22, 186). Aus Cinchonin (Bd. XXIII, S. 424) neben  $\beta$ -Isocinchonin und anderen Produkten bei der Einw. von starker Schwefelsäure (J., Lk., C. r. 105, 1257; 106, 68; Bl. [2] 49, 747; Hk., A. 276, 98; SKRAUP, MEDANICH, *M.* 21, 517; SKR., *M.* 22, 171), von starker oder rauchender Salzsäure (J., Lk., C. r. 114, 1193; SKR., *M.* 20, 580, 585; Hk., A. 276, 91; vgl. a. Hk., A. 205, 833; 276, 118), von Bromwasserstoffsäure (CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* 19, 480) sowie von Jodwasserstoffsäure (SKR., *M.* 20, 607). Aus Hydrochlorcinchonin (Bd. XXIII, S. 406) neben anderen Produkten beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. ARLT, *M.* 20, 442; LANGER, *M.* 22, 169; SKR., *M.* 22, 270) oder in geringerer Menge beim Kochen mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung (v. A., *M.* 20, 446; SKR., *M.* 22, 273); entsteht auch aus dem Bis-hydrochlorid des Hydrochlorcinchonins beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° bis 160° (SKR., *M.* 20, 576). Aus Hydrobromcinchonin (Bd. XXIII, S. 408) bzw. seinem Bis-hydrobromid beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2521; SKR., *M.* 22, 275; J., Lk., A. ch. [9] 14 [1920], 160) oder mit alkoh. Silbernitrat-Lösung (C. v. Lö., *M.* 19, 468, 472; SKR., *M.* 22, 277), ferner beim Erhitzen mit Wasser auf 140–160° (C. v. Lö., *M.* 19, 475). Aus Hydrojodeinchonin (Bd. XXIII, S. 409) bzw. seinem Bis-hydrojodid beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150–160° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 14, 372; PUM, *M.* 15, 450), beim Kochen mit wärriger oder wärrig-alkoholischer Kalilauge (P., *M.* 13, 676; *M.* 15, 447; SKR., ZWIERGER, *M.* 21, 540; SKR., *M.* 22, 279) sowie beim Behandeln mit Silbernitrat in verd. Alkohol (P., *M.* 13, 680; SKR., *M.* 22, 282) oder in verd. Schwefelsäure (HLAVNÍČKA, *M.* 22, 194). Aus dem Bis-hydrojodid des Hydrojodalocinchonins (Bd. XXIII, S. 410) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (SKR., Zw., *M.* 21, 540; HL., *M.* 22, 199). — Die Abtrennung des  $\alpha$ -Isocinchonins von anderen Umlagerungsprodukten des Cinchonins erfolgt am besten als Bis-hydrojodid (vgl. J., Lk., C. r. 106, 69; Bl. [2] 49, 751; C. v. Lö., *M.* 19, 471).

<sup>1)</sup> Veränderungen im Chinolin-Rest des Moleküls werden durch die Stellungsbezeichnung Ch solche im Chinolidin-Rest durch Chld ausgedrückt; vgl. Bd. XXIII, S. 404, No. 2.

Krystalle (aus Äther oder Petroläther). F: 126° (Hesse, A. 276, 93), 126—126,5° (SKRAUP, M. 22, 1098), 130,4° (korr.) (JUNGFLEISCH, LÉGER, C. r. 106, 658). Krystallographische Untersuchung: IPFEN, M. 22, 1100. Im Vakuum ohne erhebliche Zersetzung destillierbar (J., LÉ., C. r. 106, 658; H.E., A. 276, 92). Sehr schwer löslich in Wasser (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2522; J., LÉ., C. r. 106, 658; H.E., A. 276, 92), ziemlich schwer löslich in Ligroin (C., K.; SKR., Zw., M. 21, 554 Anm. 1), leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (C., K.; J., LÉ.; H.E.). Leicht löslich in verd. Säuren (H.E.). Dichten von Lösungen in Alkohol: SKR., M. 22, 1099. Brechungsvermögen des Bis-hydrochlorids in wäsr. Lösung: ZWERGER, M. 24, 130.  $[\alpha]_D^{20}$ : +51,6° (Alkohol; c = 3) (H.E.), +53,2° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 1) (J., LÉ.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +50,3° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 0,5) (J., LÉ.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +49,7° (absol. Alkohol; p = 5), +51,8° (absol. Alkohol; p = 1), +49,5° (absol. Alkohol; p = 0,5) (SKR., M. 22, 1099).  $[\alpha]_D^{20}$ : +59,2° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 1), +63,1° (1 Mol Base + 4 Mol HCl in Wasser; c = 1) (J., LÉ.).

Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung: SKRAUP, ZWERGER, M. 23, 466. Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entstehen Cinchoninsäure, Essigsäure, Ameisensäure und andere Produkte; aus dem Reaktionsgemisch ließen sich mittels Platinchlorwasserstoffsäure zwei in orangefarbenen Nadeln krystallisierende Chloroplatinate isolieren, die bei ca. 200° bzw. 220—227° schmelzen (SKR., Zw., M. 22, 1087).  $\alpha$ -Isocinchonin liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter gewöhnlichem Druck in geringer Menge Hydrochlorcinchonin (Bd. XXIII, S. 406) (SKR., Zw., M. 25, 898); beim Lösen von  $\alpha$ -Isocinchonin in konz. Salzsäure, Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 0° und folgenden Erhitzen des Reaktionsgemisches im Rohr auf 100° erhält man neben Hydrochlorcinchonin auch Hydrochlor- $\alpha$ -isocinchonin (s. u.) (SKR., Zw., M. 25, 898; vgl. Hesse, A. 276, 96, 101; SKR., M. 20, 582); erhitzt man mit Salzsäure (D: 1,125) 6 Stdn. im Rohr auf 140—150°, so erhält man Apocinchonin (Bd. XXIII, S. 417) (H.E., A. 276, 99; vgl. SKR., M. 20, 576). Bei Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Wärme entsteht Hydrobromcinchonin (Bd. XXIII, S. 408) (SKR., Zw., M. 25, 903). Läßt man auf  $\alpha$ -Isocinchonin in Alkohol + Chloroform unter Kühlung Brom einwirken, so erhält man ein Hydrobromid; bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bildet sich ein gelbes, zersetzliches Perbromid, das beim Lösen in Alkohol in das obengenannte Hydrobromid übergeht (Zw., M. 24, 124). Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad entsteht Hydrojodcinchonin (Bd. XXIII, S. 409) (SKR., Zw., M. 21, 539).  $\alpha$ -Isocinchonin liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure  $\beta$ -Isocinchonin (H.E., A. 276, 97); beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,76) auf 100° entstehen  $\beta$ -Isocinchonin und Apocinchonin (Bd. XXIII, S. 417) (SKR., M. 22, 186). Das saure Sulfat ( $C_{19}H_{23}ON_2 + H_2SO_4$ ) liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 140°  $\alpha$ -Isocinchonin (S. 582) (SKR., M. 24, 332); beim Erhitzen des sauren Sulfats unter gewöhnlichem Druck wurde neben  $\alpha$ -Isocinchonin eine Verbindung  $C_{19}H_{23}ON_2$  (S. 585) erhalten (SKR., Zw., M. 21, 559).  $\alpha$ -Isocinchonin liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Äther oder Methanol  $\alpha$ -isocinchonin-Chl-d-jodmethylat (S. 585) (JUNGFLEISCH, LÉGER, C. r. 106, 660; SKR., Zw., M. 22, 1085; KAAS, M. 26, 122). Beim Erhitzen des Monohydrojodids mit Methyljodid in Chloroform + Methanol auf dem Wasserbad erhält man das Hydrojodid des  $\alpha$ -Isocinchonin-Ch-jodmethylats (S. 585) (SKR., Zw., M. 22, 1086).

$C_{19}H_{23}ON_2 + HCl + 2H_2O$ . Prismen.  $[\alpha]_D^{20}$ : +40,6° (1 Mol Salz + 3 Mol Salzsäure in Wasser; p = 4) (Hesse, A. 276, 93). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + HCl + 3H_2O$ . Prismen (JUNGFLEISCH, LÉGER, C. r. 106, 658; H.E., A. 276, 93). F: ca. 226° (Zers.) (J., LÉ.). Sehr leicht löslich in Wasser (J., LÉ.; SKRAUP, ZWERGER, M. 21, 546), leicht löslich in Chloroform und Alkohol (SKR., Zw.). Optische Drehung: J., LÉ. —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + 4H_2O$ . Krystalle (aus verd. Alkohol + Äther) (SKR., Zw., M. 21, 547). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + HBr + 3H_2O$ . Prismen. F: ca. 228° (Zers.) (J., LÉ., C. r. 106, 659; vgl. Zw., M. 24, 124). Ziemlich leicht löslich. —  $C_{19}H_{23}ON_2 + HI + H_2O$ . Farblose Prismen. F: ca. 221° (Zers.) (J., LÉ., C. r. 106, 659). Sehr leicht löslich in Wasser (J., LÉ.; vgl. SKR., Zw., M. 22, 1085). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HI$ . Gelbe Prismen (aus Wasser) (J., LÉ., C. r. 106, 659; H.E., A. 276, 94; CORDIER v. LÖWENHAUPT, M. 19, 472). F: 205—206° (C. v. Lö.), 210,5° (HLAVNICKA, M. 22, 199). Sehr schwer löslich in Alkohol (H.E.) und kaltem Wasser (H.E.; C. v. Lö.), leicht löslich in heißem Wasser (H.E.; C. v. Lö.). Unlöslich in überschüssiger Jodwasserstoffsäure (J., LÉ.; H.E.). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$ . Gelbe Prismen (aus Wasser) (J., LÉ., C. r. 106, 659, 1482; A. ch. [9] 14, 141). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + ZnCl_2$ . F: ca. 260—262° (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2522). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. Enthält nach JUNGFLEISCH, LÉGER (C. r. 106, 659; A. ch. [9] 14, 141) 1  $H_2O$ , nach Hesse (A. 276, 94) 2  $H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (H.E.). — Rhodanid  $C_{19}H_{23}ON_2 + CHNS + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser) (J., LÉ., C. r. 106, 659; H.E., A. 276, 95). Schwer löslich in kaltem Wasser (J., LÉ.). — Weitere Salze: J., LÉ., C. r. 106, 659.

Verbindung  $C_{19}H_{23}ON_2Cl$ , Hydrochlor- $\alpha$ -isocinchonin. B. Neben Hydrochlorcinchonin (Bd. XXIII, S. 406) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Isocinchonin mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (SKRAUP, ZWERGER, M. 25, 898; vgl. Hesse, A. 276, 95, 96). Beim

Erhitzen von Hydrochlorcinchonin mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (SKR., Zw., *M.* 25, 902). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 185—186° (SKR., Zw.; vgl. H.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzin (H.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +67,8°(?) (absol. Alkohol;  $p = 2$ ) (H.). — Einw. von siedender alkoholischer Kalilauge: SKR., Zw. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SKR., Zw.). — Bis-hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich (H.). —  $2C_{19}H_{21}ON_2Cl + H_2SO_4 + 4H_2O$ . Prismen (aus 25%igem Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (SKR., Zw.). —  $C_{19}H_{21}ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Hellgelbe Flocken. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Salzsäure (H.).

Verbindung  $C_{19}H_{21}ON_2$ (?). *B.* Neben  $\alpha$ -Isocinchonin (S. 582) beim Erhitzen von saurem schwefelsaurem  $\alpha$ -Isocinchonin ( $C_{19}H_{21}ON_2 + H_2SO_4$ ) auf 140° (SKRAUP, ZWERTGER, *M.* 21, 559, 561; vgl. SKR., *M.* 24, 333). — Unlöslich in Äther (SKR., Zw.). Gibt ein bei 108° bis 109° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon (gelbe, amorphe Klümpchen; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin) (SKR., Zw.).

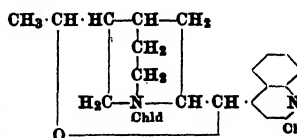
$\alpha$ -Isocinchonin-Chl-dihydroxymethylat  $C_{19}H_{21}ON_2 = (HO)(CH_2)NC_{10}H_{16}O \cdot C_9H_9N$ . — Jodid  $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot I$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isocinchonin beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* 106, 660; SKRAUP, ZWERTGER, *M.* 22, 1085) oder Methanol (KAAS, *M.* 26, 122). Fast farblose Prismen (aus Wasser oder Alkohol), Krystalle (aus verd. Methanol). F: 252—253° (SKR., Zw.). Liefert beim Kochen mit Kalilauge *N*-Methyl- $\alpha$ -isocinchonin (S. 582) (K.).

$\alpha$ -Isocinchonin-Ch-hydroxymethylat  $C_{19}H_{21}ON_2 = NC_{10}H_{16}O \cdot C_9H_9N(CH_2) \cdot OH$ . — Jodid-Hydrojodid  $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot I + HI$ . *B.* Aus dem Monohydrojodid des  $\alpha$ -Isocinchonins beim Erhitzen mit Methyljodid in Chloroform + Methanol auf dem Wasserbad (SKRAUP, ZWERTGER, *M.* 22, 1086). Gelbe Prismen (aus verd. Methanol). F: 247—248°. Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen mit Alkalilauge.

$\alpha$ -Isocinchonin-Chl-dihydroxyäthylat  $C_{19}H_{21}ON_2 = (HO)(C_2H_5)NC_{10}H_{16}O \cdot C_9H_9N$ . *B.* Das Bromid bzw. das Jodid entstehen beim Behandeln von  $\alpha$ -Isocinchonin mit Äthylbromid bzw. Äthyljodid (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* 106, 660; *A. ch.* [9] 14 [1920], 142, 144). — Bromid  $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot Br$ . Farblose Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 235° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid  $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot I$ . Fast farblose Prismen +  $1\frac{1}{2}H_2O$  (aus Wasser oder Alkohol). F: 239° (korr.). Bei 11° löst sich etwa 1 Tl. in 100 Tln. Wasser. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

b)  $\beta$ -Isocinchonin. Cinchonigin  $C_{19}H_{21}ON_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. Zur Konstitution vgl. KOENIGS, *A.* 847, 186; LÉGER, *Bl.* [4] 23 [1918], 143; 25 [1919], 270; JUNGFLEISCH, LÉ., *A. ch.* [9] 14 [1920], 179; KONOPNICKI, LUDWICZAKÓWNA, SUZKO, *C.* 1934 I, 705. — *B.* Aus  $\alpha$ -Isocinchonin (S. 583) beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure bei ca. 25° (HESSE, *A.* 276, 97), bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—80° (HE.), sowie, neben anderen Produkten, beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,76) auf 100° (SKRAUP, *M.* 22, 186). Aus Cinchonin neben anderen Produkten beim Behandeln mit konzentrierter oder mäßig verdünnter Schwefelsäure (HE., *A.* 243, 150; 260, 213; 276, 97; J., LÉ., *C. r.* 105, 1256; 106, 68; *Bl.* [2] 49, 747; SKR., *M.* 21, 515), beim Erhitzen mit starker oder rauchender Salzsäure (J., LÉ., *C. r.* 114, 1193; v. ARLT, *M.* 20, 441; SKR., *M.* 20, 530, 594; vgl. a. HE., *A.* 205, 333; 276, 118), bei Einw. von Bromwasserstoffsäure (LANGER, *M.* 22, 159) sowie beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (SKR., *M.* 20, 607). Beim Erhitzen von Apocinchoninsulfat ( $2C_{19}H_{21}ON_2 + H_2SO_4$ ) (Bd. XXIII, S. 418) mit 63%iger Schwefelsäure auf 100° (HLAVNÍČKA, *M.* 22, 203). — Die Abtrennung des  $\beta$ -Isocinchonins von anderen Umlagerungsprodukten des Cinchonins erfolgt am besten als Hydrochlorid (vgl. J., LÉ.; HE., *A.* 276, 98).

Prismen (aus Äther oder Petroläther). F: 125° (HESSE, *A.* 260, 215), 126—127° (SKRAUP, *M.* 22, 1099), 130,7° (korr.) (JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] 14 [1920], 108). Krystallographische Untersuchung: IFFEN, *M.* 22, 1101. Destillierbar unter vermindertem Druck oder im Wasserstoffstrom (J., LÉ., *C. r.* 106, 358; HE., *A.* 260, 215). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in Wasser (J., LÉ., *C. r.* 106, 358; HE., *A.* 260, 215). Dichten von Lösungen in Alkohol: SKR., *M.* 22, 1099. Brechungsvermögen des Bis-hydrochlorids in Wasser: ZWERTGER, *M.* 24, 130.  $[\alpha]_D^{25}$ : —60,1° (97 vol.-%iger Alkohol;  $c = 1$ ) (J., LÉ., *C. r.* 106, 358);  $[\alpha]_D^{25}$ : —61,2° (97 vol.-%iger Alkohol;  $c = 0,5$ ) (J., LÉ.);  $[\alpha]_D^{25}$ : —62,1° (absol. Alkohol;  $p = 5$ ), —57,9° (absol. Alkohol;  $p = 1$ ).



<sup>1)</sup> Vgl. S. 583 Anm.

—59,8° (absol. Alkohol;  $p = 0,5$ ) (SKR., *M.* 22, 1099).  $[\alpha]_D^{20}$ : —40,7° (1 Mol Base + 2 Mol Salzsäure in Wasser;  $c = 1$ ), —38,2° (1 Mol Base + 4 Mol Salzsäure in Wasser;  $c = 1$ ) (J., Lk.).

Oxydation mit Kaliumpermanganat: SKRAUP, ZWERGER, *M.* 23, 466. Bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure entstehen Kohlendioxyd, Ameisensäure, Cinchoninsäure und  $\beta$ -Isomerochinen (s. u.) (SKR., *M.* 21, 529).  $\beta$ -Isocinchonin liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° Hydrochlorcinchonin (Bd. XXIII, S. 406) (SKR., *Zw.*, *M.* 25, 903; vgl. HESSE, *A.* 276, 101; SKR., *M.* 20, 582); beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140–150° erhält man Apocinchonin (Bd. XXIII, S. 417) (HE., *A.* 276, 99; vgl. SKR., *M.* 20, 575). Bei Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad bildet sich Hydrobromcinchonin (Bd. XXIII, S. 408) (SKR., *M.* 21, 519).  $\beta$ -Isocinchonin liefert beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein gelbes, zersetzliches Perbromid, das beim Lösen in Alkohol in das Bis-hydrobromid (s. u.) übergeht (Zw., *M.* 24, 126). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht Hydrojodalloocinchonin (Bd. XXIII, S. 410) (SKR., *Zw.*, *M.* 21, 540; vgl. LÄGER, *Bl.* [4] 23 [1918], 240; JUNGLEISCH, Lk., *A. ch.* [9] 14 [1920], 115). Das saure Sulfat ( $C_{19}H_{23}ON_2 + H_2SO_4$ ) liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 140°  $\beta$ -Isocinchonin (S. 582) (SKR., *M.* 21, 524; 24, 332). Beim Erhitzen des sauren Sulfats mit Schwefelsäure (D: 1,76) auf 100° erhält man Apocinchonin und daneben etwas  $\alpha$ -Isocinchonin (SKR., *M.* 22, 186).  $\beta$ -Isocinchonin liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Äther oder Methanol  $\beta$ -Isocinchonin-Chld-jodmethylat (S. 587) (J., Lk., *C. r.* 106, 359; SKR., *M.* 21, 520). Beim Erhitzen des Monohydrojodids mit Methyljodid in Chloroform + Methanol auf dem Wasserbad erhält man das Hydrojodid des  $\beta$ -Isocinchonin-Ch-jodmethylats (S. 587) (SKR., *M.* 21, 521).

$C_{19}H_{23}ON_2 + HCl + H_2O$ . Prismen. Gibt das Krystallwasser bei 115–150° ab (HESSE, *A.* 260, 216). Schmilzt wasserfrei nach HESSE (*A.* 260, 216) bei 201°, nach JUNGLEISCH, LÄGER (*C. r.* 106, 358) bei 213° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J., Lk.), leicht löslich in heißem Wasser (J., Lk.; HE.), ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (HE.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —65,4° (Wasser;  $c = 1$ ) (J., Lk.);  $[\alpha]_D^{25}$ : —68,6° (Wasser;  $p = 1$ ), —71,2° (Wasser;  $p = 2$ ) (HE.);  $[\alpha]_D^{25}$ : —149° (Chloroform;  $p = 2$ ) (HE.). Optisches Drehungsvermögen in Salzsäure verschiedener Konzentration: HE. —  $C_{19}H_{23}ON_2 + HBr + H_2O$ . Leicht verwitternde Prismen (aus Wasser). F: 218,5° (korr.) (J., Lk., *C. r.* 106, 359). Schwer löslich in der Kälte. —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HBr + H_2O$ . Prismen (aus Alkohol). F: 217–218° (ZWERGER, *M.* 24, 126). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + HI + H_2O$ . Nadeln. F: 217° (SKRAUP, *M.* 21, 521), 223° (korr.) (J., Lk., *C. r.* 106, 359). Schwer löslich in kaltem Wasser (HE., *A.* 260, 218; SKR.), unlöslich in überschüssiger Kaliumjodid-Lösung (HE.). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HI + H_2O$ . Gelbe Krystalle. Zersetzt sich am Licht (J., Lk., *C. r.* 106, 359). Schwer löslich (J., Lk.; vgl. SKR., *Zw.*, *M.* 21, 539). —  $2C_{19}H_{23}ON_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HE., *A.* 260, 218; J., Lk., *C. r.* 106, 359). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + H_2SO_4 + 4,5H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (SKR., *M.* 21, 524; vgl. HE., *A.* 260, 219). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$  (bei 100°). Gelber, amorpher Niederschlag (HE., *A.* 260, 217; J., Lk., *C. r.* 106, 359). Schwer löslich in kaltem Wasser (HE.). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + ZnCl_2$ . Nadeln. F: 260° (HE., *A.* 260, 218). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Zinkchlorid-Lösung. —  $C_{19}H_{23}ON_2 + HCl + HgCl_2$ . Nadeln (HE., *A.* 260, 217). —  $2C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Blaßgelber, flockiger Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (HE., *A.* 260, 216). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelber, amorpher Niederschlag (J., Lk., *C. r.* 106, 359; HE., *A.* 260, 217). Wandelt sich, besonders rasch beim Erwärmen, unter Verlust von 1 Mol  $H_2O$  in das folgende Salz um. —  $C_{19}H_{23}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Nadeln oder Prismen (J., Lk., *C. r.* 106, 358; HE., *A.* 260, 217). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Salzsäure. — Oxalate:  $2C_{19}H_{23}ON_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (HE., *A.* 260, 219). —  $2C_{19}H_{23}ON_2 + C_2H_2O_4 + 5H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich (J., Lk., *C. r.* 106, 359). — d-Tartrate:  $2C_{19}H_{23}ON_2 + C_2H_2O_4 + 5H_2O$ . Ziemlich leicht löslich (J., Lk., *C. r.* 106, 359; *A. ch.* [9] 14 [1920], 124). —  $C_{19}H_{23}ON_2 + C_2H_2O_4 + 3,5H_2O$ . Nadeln (J., Lk., *C. r.* 106, 359). — Rhodanid  $C_{19}H_{23}ON_2 + CHNS$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HE., *A.* 260, 218; J., Lk., *C. r.* 106, 359).

$\beta$ -Isomerochinen  $C_{19}H_{23}O_2N$ . B. Aus  $\beta$ -Isocinchonin bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure (SKRAUP, *M.* 21, 528; 24, 308; vgl. a. KOENIGS, *A.* 347, 230). Aus  $\beta$ -Isocinchonin (S. 582) bei der Oxydation mit Kalium- oder Bariumpermanganat bei 10–15° in Wasser (SKR., *M.* 24, 299). — Amorph. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (SKR., *M.* 21, 532). Bleibt beim Kochen mit Chlorwasserstoff in Alkohol unverändert (SKR., *M.* 21, 532). —  $C_{19}H_{23}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 173–174° (SKR., *M.* 24, 306). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : —2,5° (Wasser;  $p = 2$ ). —  $C_{19}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Tafeln (aus Wasser) oder Prismen (aus Alkohol). F: 181–183° (SKR., *M.* 21, 531; 24, 307). Schwer löslich in



kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. —  $2C_9H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallwasserhaltige orangefelbe Nadeln. Verwittet über Schwefelsäure; die Farbe geht dabei in Gelb über (SKR., *M.* 24, 305). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol.

**$\beta$ -Isocinchonin-Chld-hydroxymethylat**  $C_{20}H_{29}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{10}H_{16}O \cdot C_9H_8N$ . — Jodid  $C_{20}H_{29}ON_2 \cdot I$ . *B.* Aus  $\beta$ -Isocinchonin beim Behandeln mit Methyljodid in Äther oder Methanol (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* 106, 359; SKRAUP, *M.* 21, 520). Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus verd. Methanol). F: 254,5° (Zers.) (J., LÉ., *A. ch.* [9] 14 [1920], 127; vgl. aber SKR.), 252° (KONOPNICKI, LUDWICZAKÓWNA, SUSZKO, *C.* 1934 I, 706). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, sehr leicht in Chloroform, Aceton und Isoamylalkohol, unlöslich in Äther und Benzol (J., LÉ.). Liefert beim Kochen mit Kalilauge N-Methyl- $\beta$ -isocinchonin (S. 583) (KAAS, *M.* 25, 1151).

**$\beta$ -Isocinchonin-Ch-hydroxymethylat**  $C_{20}H_{29}O_2N_2 = NC_{10}H_{16}O \cdot C_9H_8N(CH_3) \cdot OH$ . — Jodid-Hydrojodid  $C_{20}H_{29}ON_2 \cdot I + HI$ . *B.* Aus dem Monohydrojodid des  $\beta$ -Isocinchonins beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol + Chloroform auf dem Wasserbad (SKRAUP, *M.* 21, 521). Gelbe Nadeln mit 0,5  $H_2O$  (aus Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

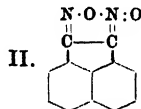
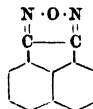
**$\beta$ -Isocinchonin-Chld-hydroxyäthylat**  $C_{21}H_{31}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_{10}H_{16}O \cdot C_9H_8N$ . *B.* Das Bromid bzw. das Jodid entstehen beim Behandeln von  $\beta$ -Isocinchonin mit Äthylbromid bzw. Äthyljodid (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* 106, 360; *A. ch.* [9] 14 [1920], 126). — Bromid  $C_{21}H_{31}ON_2 \cdot Br$ . Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Alkohol + Äther). F: 217° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Jodid  $C_{21}H_{31}ON_2 \cdot I$ . Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Alkohol). F: 232,5° (korr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

## J. Stammkerne $C_nH_{2n-18}ON_2$ .

### 1. 3.4-[Naphthylen-(1.8)]-1.2.5-oxdiazol,

### 3.4-[Naphthylen-(1.8)]-furanan $C_{11}H_8ON_2$ , Formel I.

3.4-[Naphthylen-(1.8)]-furanan-oxyd, [Naphthylen-(1.8)]-furoxan  $C_{11}H_8O_2N_2$ , Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 746 bei Acenaphthenchinondioxim.



## 2. Stammkerne $C_{14}H_{10}ON_2$ .

### 1. 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-benzamidoxim, „Di-benzenylazoxim“ $C_{14}H_{10}ON_2 =$

$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$ . *B.* Neben-Benzaldehyd, Benzoesäure und Benzaldoximperoxyd (S. 27) bei der Oxydation von  $\alpha$ -Benzaldoxim oder  $\beta$ -Benzaldoxim mit Kaliumferricyanid in verdünnter alkalischer Lösung (BECKMANN, *B.* 22, 1589, 1590). Entsteht ferner neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von  $\alpha$ -Benzaldoxim: mit Natriumhypochlorit-Lösung unter Kühlung (PONZIO, BUSTI, *C.* 1906 II, 232; *G.* 36 II, 339); mit Isoamylnitrit in Äther (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 520) oder in siedendem Benzol (FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] 73, 254); mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, *B.* 33, 1785). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Benzildioxim mit konz. Schwefelsäure auf 100°, mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig oder mit Phosphorperoxyd in Benzol im Rohr auf dem Wasserbad (GÜNTHER, *B.* 21, 517; *A.* 252, 48). Aus  $\alpha$ -Benzildioxim beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid in Äther oder beim Eintragen in Phosphoroxychlorid (G.). Aus  $\gamma$ -Benzildioxim beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BECK., KÖSTER, *A.* 274, 21). Bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol auf N-Benzoyl-benzimidchlorid, N-Benzoyl-benzamidin oder N-Phenyl-N'-benzoyl-benzamidin (BECK., SANDEL, *A.* 296, 285, 287). 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol entsteht auch (meist neben anderen Verbindungen) aus Benzamidoxim beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung (KRÜMMEL, *B.* 26, 2231), beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung (TREMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1688, 1696), beim Erhitzen mit Benzotrichlorid, Benzoesäure oder Benzoylchlorid (T., KRÜGER, *B.* 17, 1696) oder beim Kochen mit der äquimolekularen Menge Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure oder Buttersäure (SCHULZ, *B.* 18, 1081, 1082). Beim Erhitzen von O-Benzoyl-benzamidoxim über den Schmelzpunkt (T., KRÜGER, *B.* 17, 1694). Bei kurzem Erwärmen von Benzaldoximperoxyd (S. 27) in Chloroform oder Benzol (BECK., *B.* 22, 1592). Aus 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol-4-oxyd (S. 588) beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (WIELAND, BAUER, *B.* 39, 1487; WIE., *B.* 42, 814) oder beim Erwärmen mit



Phosphorpentachlorid (WIE., B. 40, 1674). Bei längerem Kochen von 3.4-Diphenyl-furazan (S. 589) (DODGE, A. 264, 181, 182). Aus 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazolin (S. 728) beim Erhitzen mit Eisessig oder alkoh. Salzsäure oder beim Erhitzen des Hydrochlorids für sich auf 145—150° (STIEGLITZ, B. 22, 3152).

Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 108° (TREMANN, KRÜGER, B. 17, 1695; GÜNTHER, A. 252, 48; FRANZEN, ZIMMERMANN, J. pr. [2] 73, 254), 110° (WIELAND, B. 42, 814; WOLF, B. 31, 2111). Kp: 290° (T., K.). Ist sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig (T., K.; WIE., BAUER, B. 39, 1487). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (T., K.), löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln (MINUNNI, CRUSA, R. A. L. [5] 14 II, 521), sehr schwer löslich in Wasser (T., K.; M., C.). Unlöslich in Säuren und Alkalilauge (T., K.; WIE., B.; M., C.), löst sich in warmer konzentrierter Salpetersäure und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt (M., C.). — Gibt bei raschem Erhitzen Benzonitril und Phenylisocyanat (DODGE, A. 264, 181). — Liefert bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure Benzonitril (T., K.). Zerfällt bei längerem Erhitzen im Rohr mit Bariumhydroxyd auf 210° oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) und rotem Phosphor auf dem Wasserbad in Benzoesäure und Ammoniak (G., A. 252, 53, 56).

**3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol-4 (bzw. 4.5)-oxyd, „Dibenzenyloxoazoxim“**

$C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} O:N-C_6H_5 \\ || \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ / \quad \backslash \\ O \quad C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) bei längerem Aufbewahren von Benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 316) im geschlossenen Gefäß bei 25—30° (WIELAND, B. 40, 1673; vgl. WERNER, BLOCH, B. 32, 1977). Bei der partiellen Zersetzung des Ammoniumsalzes der Benznitrosolsäure (Bd. IX, S. 318) mit verd. Salpetersäure oder Salzsäure unter Eiskühlung (WIE., BAUER, B. 39, 1486). Neben Benzoesäure und Hydroxylamin beim Behandeln von Tri-benzonitriloxyl (Bd. XXVI, S. 97) mit 20%iger alkoholischer Salzsäure (WIE., B. 42, 814). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (Zers.) (WIE., B. 40, 1673; 42, 814). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Ligroin (WIE., B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (WIE., B.) oder beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (WIE., B. 40, 1674) 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (S. 587). Zersetzt sich beim Kochen mit Säuren (WIE., B.) oder beim Behandeln mit Alkalilauge in der Kälte in Benzoesäure, Benzonitril und salpetrige Säure (WIE., B.; WIE., B. 40, 1674). — Färbt sich mit Ferrichlorid langsam dunkelrot (WIE., B.). —  $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$ . F: 161° (Zers.) (WIE., B. 40, 1674). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser.

**5-Phenyl-3-[2-chlor-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Chlor-O.N-benzenyl-benzamid-**

**oxim**  $C_{14}H_9ON_2Cl = \begin{array}{c} N-C_6H_4Cl \\ || \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus O-Benzoyl-2-chlor-benzamidoxim beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Alkohol (WERNER, BLOCH, B. 32, 1980). — Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Alkohol und Ligroin.

**3.5-Bis-[2-chlor-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Chlor-O.N-[2-chlor-benzenyl]-benz-**

**amidoxim**  $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_4Cl \\ || \\ C_6H_4Cl \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 337) (WERNER, BLOCH, B. 32, 1981). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°.

**3.5-Bis-[3-chlor-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Chlor-O.N-[3-chlor-benzenyl]-benz-**

**amidoxim**  $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_4Cl \\ || \\ C_6H_4Cl \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei längerem Kochen von 3-Chlor-benzaldoxim mit Amylnitrit in Benzol (FRANZEN, ZIMMERMANN, J. pr. [2] 73, 255). — Niederschlag. F: 115°.

**5-Phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Nitro-O.N-benzenyl-benzamid-**

**oxim**  $C_{14}H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot NO_2 \\ || \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei gelindem Erwärmen von 3-Nitro-benzamidoxim mit überschüssigem Benzoylchlorid (SCHÖPF, B. 18, 1067). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**5-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 4-Nitro-O.N-benzenyl-benzamid-**

**oxim**  $C_{14}H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot NO_2 \\ || \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei gelindem Erwärmen von 4-Nitro-benzamidoxim mit etwas mehr als 1 Mol Benzoylchlorid (WEISS, B. 22, 2421). — Nadeln

(aus verd. Alkohol). F: 198°. Sublimiert unzersetzt bei langsamem Erhitzen, verpufft bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig.

**3.5-Bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Nitro-O.N-[3-nitro-benzonyl]-benzamidoxim**  $C_{14}H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Neben 3-Nitro-benzaldoxim-peroxyd (S. 31) bei der Oxydation von 3-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Natriumhypochlorit-Lösung (PONZIO, BUSTI, C. 1906 II, 233; G. 36 II, 340) oder mit Amylnitrit in Äther (MINUNNI, CIUSA, R. A. L. [5] 14 II, 523). Aus 3-Nitro-benzamidoxim und 3-Nitro-benzoylchlorid (STIEGLITZ, B. 22, 3158). Beim Kochen von 3-Nitro-benzaldoximperoxyd (S. 31) mit Chloroform (M., C., R. A. L. [5] 14 II, 524). Aus 5-Amino-3.5-bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin (S. 729) beim Lösen in konz. Schwefelsäure, beim Aufkochen mit Eisessig (St.) oder beim Erhitzen seines Hydrobromids mit Alkohol (KRÜMMEL, B. 28, 2230). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 166,5—167,5° (M., C.), 168° (St.), 169° (P., Bu.). Ist sublimierbar (St.). Leicht löslich in Aceton (M., C.) und siedendem Eisessig (St.), löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform (St.).

Die von BAMBERGER, SCHEUTZ, B. 34, 2029 und von FRANZEN, ZIMMERMANN, J. pr. [2] 73, 255 unter dieser Formel beschriebenen Verbindungen haben die Konstitution des 3.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-furazans (S. 591) bzw. des Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxans (S. 591).

**3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol, „Dibenzenzylazosulfim“**  $C_{14}H_{10}N_2S = N - C_6H_5 \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot S \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_5$ . B. Aus Thiobenzamid bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung (A. W. HOFMANN, B. 2, 646) oder mit Ammoniumpersulfat-Lösung (v. WALTHER, J. pr. [2] 69, 45) oder bei der Einw. von Thionylchlorid (TOCHTERMANN, C. 1905 II, 407; vgl. ISHIKAWA, C. 1928 I, 1763). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—90° (T.), 90° (H.), 91° (v. W.). Ist unzersetzt destillierbar (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H.); löslich in konz. Schwefelsäure (H.; v. W.), konz. Salzsäure und heißer konzentrierter Salpetersäure (v. W.). — Gibt beim Behandeln mit Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure N-Benzylbenzamidin (H.; WANSTRAT, B. 6, 335; H., GABRIEL, B. 25, 1582). Wird beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure im Rohr auf 150° nicht zersetzt (H.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure + Eisessig auf 230° in Benzoesäure, Ammoniak und Schwefel (H., G.). Bei sehr langem Kochen mit Kalilauge werden Ammoniak und Benzoesäure gebildet (H.). —  $2C_{14}H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (v. W.).

**3.5-Diphenyl-1.2.4-selenodiazol, „Dibenzenzylazoselenim“**  $C_{14}H_{10}N_2Se = N - C_6H_5 \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot Se \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Oxydation von Selenobenzamid mit alkoh. Jod-Lösung (BECKER, MEYER, B. 37, 2551). — Nadeln. F: 85°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol Benzylamin. —  $2C_{14}H_{10}N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Krystalle.

**2. 3.4 - Diphenyl - 1.2.5 - oxdiazol, 3.4 - Diphenyl - furazan**  $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot C - C \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Benzildioxim mit Wasser im Rohr auf 200—210° (AUWERS, V. MEYER, B. 21, 810; DODGE, A. 264, 180) oder mit entwässertem Kupfersulfat (GÜNTHER, A. 252, 52). Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Benzildioxim mit Wasser im Rohr auf 180° (Av., M., B. 22, 716). Entsteht auch beim Erhitzen des Diacetats (oder anderer Säurederivate) des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Benzildioxims mit Alkohol im Rohr auf 170—190° (Av., M., B. 21, 811). Aus dem Diacetat (oder anderen Säurederivaten) des  $\gamma$ -Benzildioxims bei längerer Einw. von Kalilauge oder bei längerem Erwärmen mit Alkohol auf dem Wasserbad (Av., M., B. 22, 716, 716). Aus Diphenylfuroxan (S. 590) beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (Av., M., B. 21, 806), mit Phosphorpentachlorid auf 100—120° (WIELAND, SEMPER, A. 358, 54) oder bei 4-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 190° (Av., M., B. 21, 807). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (D.). F: 94° (Av., M.; G.; D.; W., S.). Ist bei vorsichtigem Erhitzen anscheinend sublimierbar (Av., M., B. 21, 812). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Eisessig (Av.,

<sup>1)</sup> Ist identisch mit der Verbindung, die von TOCHTERMANN fälschlich als  $C_{21}H_{17}N_2S_2$  formuliert wurde (Bd. IX, S. 425 bei Thiobenzamid) (ISHIKAWA, C. 1928 I, 1763).

M., B. 21, 810). — Wird bei schnellem Erhitzen teilweise in Benzonitril und Phenylisocyanat gespalten (AU., M., B. 21, 812; D.); bei längerem Kochen bildet sich außerdem 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxdiazol (S. 587) (D.). Dieses entsteht auch in geringer Menge bei längerem Kochen mit Anilin (D.). Liefert bei mindestens 10-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 230° Dibenzyl (AU., M., B. 21, 812). Verändert sich nicht bei stundenlangem Kochen mit Alkalilauge oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr (AU., M., B. 21, 811). Konz. Schwefelsäure bewirkt ebenfalls selbst bei längerem Erhitzen keine Veränderung (D.). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure und mit Salpeterschwefelsäure 3,4-Bis-[2(oder4)-nitro-phenyl]-furan (S. 591) (D.).

**3,4-Diphenyl-furan-oxyd, Diphenylfurozan**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$ ).

B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Benzaldioxim in Äther. Lösung mit nitrosen Gasen [aus Salpetersäure (D: 1,4) und Arsentrioxyd] (BECKMANN, B. 22, 1591, 1594), mit Amylnitrit (MINUNNI, CIUSA, R. A. L. [5] 14 II, 522) oder mit 1 Mol Stickstofftetroxyd (PONZIO, J. pr. [2] 73, 495; G. 36 II, 288; R. A. L. [5] 15 II, 120). Bei der Oxydation von  $\beta$ -Benzaldioxim mit Natriumhypochlorit-Lösung (P., C. 1906 I, 1701; G. 36 II, 103). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Benzaldioxim (AUWERS, V. MEYER, B. 21, 804),  $\beta$ -Benzaldioxim (KOREFF, B. 19, 184) oder  $\gamma$ -Benzaldioxim (AU., M., B. 22, 716) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung. Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Benzaldioxim bei der Oxydation mit nitrosen Gasen [aus Salpetersäure (D: 1,4) und Arsentrioxyd] in Äther (BECK., B. 22, 1594). Aus Benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 316) bei der Einw. von Soda-Lösung oder Silbernitrat (WERNER, BUSS, B. 27, 2199) oder bei der Einw. des Silbersalzes der 4-Nitrobenzoesäure in Äther (WER., SKIBA, B. 32, 1656, 1660). Bei der Einw. von Jod auf benznitrosolsaures Silber (Bd. IX, S. 318) in Äther (WIELAND, BAUER, B. 39, 1487). Beim Aufbewahren von Benznitrosäure (WIE., SEMPER, B. 39, 2525). Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf die höherschmelzende  $\alpha$ -Isonitroso-phenylessigsäure (Bd. X, S. 656) in Äther unter Eiskühlung (P., G. 39 I, 325). Beim Behandeln der Verbindung  $Na_2C_{15}H_9O_2N$  (Bd. XVII, S. 378 bei 3-[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-phthalid) mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (GABRIEL, KOPPE, B. 19, 1148). Bei der Oxydation von Benzaldoximperoxyd (S. 27) mit nitrosen Gasen [aus Salpetersäure (D: 1,4) und Arsentrioxyd] (BECK., B. 22, 1593). Durch Polymerisation von Benzonitriloxyd (S. 38) beim Aufbewahren, Erwärmen oder bei Einw. von Alkalilauge (WIE., SEMPER, B. 39, 2523; WIE., B. 40, 1671).

Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 112° (WERNER, BUSS, B. 27, 2199), 114° (KOREFF, B. 19, 184; AUWERS, V. MEYER, B. 21, 804), 114—115° (BECKMANN, B. 22, 1593), 117° (WIELAND, SEMPER, A. 358, 64). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzerstört (AU., M.). — Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Phenylisocyanat (AU., M.; GABRIEL, KOPPE, B. 19, 1148). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure (AU., M.) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100—120° (WIE., S. A. 358, 54) entsteht Diphenylfuran (S. 589). Diphenylfurozan gibt mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr bei 190° bei 4-stdg. Erhitzen Diphenylfuran und wenig Dibenzyl, bei 9—10-stdg. Erhitzen Dibenzyl (AU., M.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig + etwas Alkohol  $\gamma$ -Benzaldioxim (ANGELI, G. 23 II, 479; B. 25, 1980; WER., BUSS). Diphenylfurozan verändert sich nicht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° bis 200° (GA., KOPPE).

**3,4-Bis-[2-chlor-phenyl]-1,2,5-oxdiazol, 3,4-Bis-[2-chlor-phenyl]-furan**  $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot C - C \cdot C_6H_4Cl \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erwärmen des Diacetats oder Dipropionats des 2,2'-Dichlor-benzildioxims vom Schmelzpunkt 226—227° mit Kalilauge auf dem Wasserbad (WERNER, BLOCH, B. 32, 1985). — Säulen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Indifferent gegen Säuren und Alkalien.

**3,4-Bis-[2-chlor-phenyl]-furan-oxyd, Bis-[2-chlor-phenyl]-furozan**  $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = \begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot C - C \cdot C_6H_4Cl \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von 2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid mit verd. Natronlauge, neben (nicht isolierter) 2-Chlor-benzhydroxamsäure (WERNER, BLOCH, B. 32, 1982). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Indifferent gegen Säuren und Basen. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol 2,2'-Dichlor-benzil-dioxim vom Schmelzpunkt 226—227°.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.

**3.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-furasan**  
 $C_{14}H_8O_4N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \text{N} \cdot O \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.*

[5] 14 II, 524; C., *PARISI, G. 58* [1923], 147, 148. — *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitro- $\alpha$ -benzaloxim mit Sulfomonopersäure, neben anderen Verbindungen (HAMBERGER, SCHEUTZ, *B. 34*, 2029). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5–149,5° (unkorr.) (B., SCH.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, kaum löslich in Petroläther und Benzol (B., SCH.).

**3.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-furasan-oxyd, Bis-[3-nitro-phenyl]-furozan**  $C_{14}H_8O_5N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \text{N} \cdot O \cdot \text{N} : O \end{array}$ . *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitro- $\alpha$ -benzaloxim mit

Isoamylnitrit in siedendem Benzol (FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] 73, 255; vgl. a. CIUSA, *PARISI, G. 58* [1923], 143, 145, 147). Aus 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid beim Erwärmen mit Kalilauge (WERNER, *B. 27*, 2848) oder beim Schütteln mit benzoesaurem oder m-nitro-benzoesaurem Silber in Äther (W., SKIBA, *B. 32*, 1656, 1662). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol), gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 183–185° (W.), 184° (F., Z.). Leicht löslich in heißem Xylol (F., Z.) und warmem Eisessig (W.), unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin (F., Z.; W.), Benzol und Chloroform (W.).

**3.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-furasan-oxyd, Bis-[4-nitro-phenyl]-furozan**  $C_{14}H_8O_5N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \text{N} \cdot O \cdot \text{N} : O \end{array}$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid beim Erwärmen

mit konz. Kalilauge (WERNER, *B. 27*, 2848) oder beim Schütteln mit benzoesaurem oder p-nitro-benzoesaurem Silber (W., SKIBA, *B. 32*, 1656, 1664). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 197–198° (W.). Leicht löslich in warmem Eisessig, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (W.).

**3.4-Bis-[3 (oder 4)-nitro-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[3 (oder 4)-nitro-phenyl]-furasan**  $C_{14}H_8O_4N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \text{N} \cdot O \cdot \text{N} \end{array}$ . *B.* Beim Behandeln von 3.4-Diphenyl-furazan (S. 589) mit Salpeterschwefelsäure (DODGE, *A. 264*, 182). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218–220°.

**3. 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_{14}H_{10}ON_2 = \begin{array}{c} N \text{---} N \\ \text{C}_6H_5 \cdot \text{C} \cdot O \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Hydrazinsulfat (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 69, 158). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Benzoylhydrazin auf 200–260° (SILBERRAD, *Soc. 77*, 1189; STOLLÉ, *J. pr.* [2] 68, 466; 69, 154). Aus Benzal-benzhydrazid bei gelindem Erwärmen mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Isoamylnitrit in Äther auf dem Wasserbad (Sto., MÜNCH, *J. pr.* [2] 70, 416). Beim Behandeln der Silber- oder Chlormercurverbindung des Benzal-benzhydrazids mit Jod in Äther (St., M.). Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin beim Erhitzen auf 250–300° (St.; *B. 32*, 798; *J. pr.* [2] 69, 154; PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 328) oder beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid (St., THOMÉ, *J. pr.* [2] 73, 289). Beim Erhitzen von Tribenzoylhydrazin auf 200°, neben Benzoesäure (St., *J. pr.* [2] 69, 157). Aus Benzoyl-benzoyl-hydrazidin (Bd. IX, S. 329) bei der Einw. von Natriumnitrit in saurer Lösung (PINNER, *B. 27*, 994; *A. 297*, 246). Bei tagelanger Einw. von 4 Mol Natriumnitrit auf 1 Mol Dibenzoyl-hydrazidin (Bd. IX, S. 329) in salzsaurer Lösung (5 Mol Salzsäure enthaltend), neben Benzoyl-benzoyl-hydrazidin (Pl., *B. 27*, 1000; *A. 297*, 253, 254). Aus Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzal]-hydrazin (Bd. IX, S. 330) bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol (St., *J. pr.* [2] 73, 279) oder besser beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Silbernitrat-Lösung, wobei die Additionsverbindung mit Silbernitrat entsteht (GÜNTHER, *B. 21*, 517; *A. 252*, 61; St., Th.). In geringer Menge beim Kochen von 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Bd. XXVI, S. 374) mit 25%iger Salzsäure, neben 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Bd. XXVI, S. 83) (Pl., *B. 27*, 1004, 1006; *A. 297*, 261, 263).

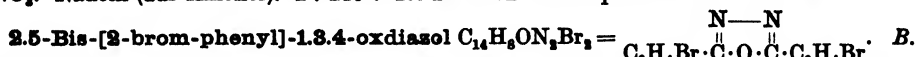
Wasserfreie Nadeln oder Blättchen (aus Petroläther); Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol) (PINNER, *A. 297*, 264; *B. 27*, 1007). Schmilzt wasserhaltig unter Aufschäumen bei ca. 70° (Pl., *A. 297*, 264). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 135–136° (GÜNTHER, *A. 252*, 61), 135° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 69, 157), 140° (Pl.; PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 328; SILBERRAD, *Soc. 77*, 1190). Kp<sub>p</sub>: 231° (St., *B. 32*, 798). Destilliert oberhalb 360° ohne Zersetzung (Pl.). Sublimiert in Nadeln (St.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.

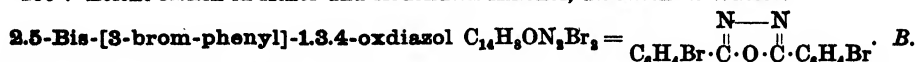
schwerer in Ligroin; kaum löslich in Wasser, Säuren und Alkalilaugen (Pr.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf höhere Temperatur in Benzoesäure und Ammoniak (G., A. 252, 62). —  $C_{14}H_{10}ON_3 + AgNO_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 275° (Zers.) (Pr.; St., MÜNCH, J. pr. [2] 70, 415).



Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-chlor-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentoxyd im Vakuum auf ca. 300° (STOLLÉ, FOERSTER, J. pr. [2] 69, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. —  $C_{14}H_8ON_2Cl_2 + AgNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Ist ziemlich lichtempfindlich.



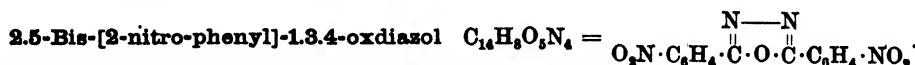
Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-brom-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentoxyd im Vakuum (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, J. pr. [2] 69, 476). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. Kp<sub>13</sub>: 240—250°. Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser.



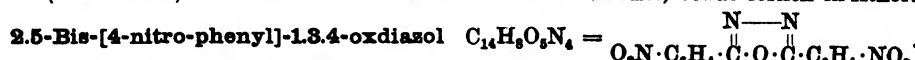
Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-brom-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentoxyd im Vakuum auf ca. 300° (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, J. pr. [2] 69, 478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und siedendem Alkohol, schwer in kaltem verdünntem Alkohol.



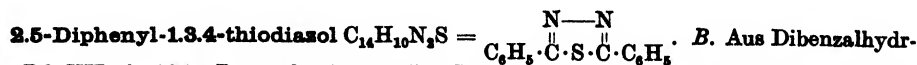
Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentoxyd im Vakuum auf 300° (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, J. pr. [2] 69, 480). Bei längerem Erhitzen von Bis-[ $\alpha$ -chlor-4-brom-benzal]-hydrazin mit sehr verdünntem Alkohol oder mit alkoh. Silbernitrat-Lösung (Sto., WEINDEL, J. pr. [2] 74, 2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 249° (St., J.). Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol (St., J.).



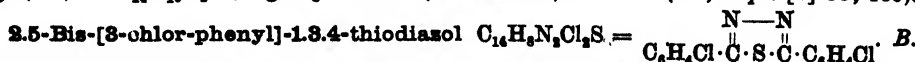
B. Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentachlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (STOLLÉ, WEINDEL, J. pr. [2] 74, 11). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in heißem Alkohol, etwas löslich in Äther.



B. Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin mit Thionylchlorid (STOLLÉ, BAMBACH, J. pr. [2] 74, 22). Aus N.N'-Bis-[ $\alpha$ -chlor-4-nitro-benzal]-hydrazin bei längerem Kochen mit Silbernitrat in Alkohol + Aceton (St., B.). — Rosa Blättchen (aus Aceton). F: 302°. Schwer löslich in den üblichen Solvenzien, leichter in heißem Nitrobenzol.



Aus Dibenzalhydrazin (Bd. VII, S. 225), Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) oder Benzal-benzhydrazid beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 210° (STOLLÉ, KIND, J. pr. [2] 70, 424, 425, 426). Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (Sto., B. 32, 798; J. pr. [2] 69, 158) oder Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzal]-hydrazin (St., THOMÄ, J. pr. [2] 78, 290) beim Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid im Vakuum auf 250° bzw. 200°. — Blättchen (aus Alkohol). F: 141—142° (St.). Kp<sub>17</sub>: 259° (St.). Sehr leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; leicht löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure; wird daraus durch Wasser unverändert gefällt; unlöslich in Alkalilauge (St.). —  $C_{14}H_{10}N_2S + AgNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (St., J. pr. [2] 69, 160).



Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-chlor-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 250—300° (STOLLÉ, FOERSTER, J. pr. [2] 69, 383). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Schwefelsäure; wird daraus durch Wasser unverändert gefällt.

**2.5-Bis-[2-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazol**  $C_{14}H_8N_2Br_2S =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_4Br \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_4Br \end{array}$

*B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-brom-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 200° (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, *J. pr.* [2] 69, 477). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). *F*: 117°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2.5-Bis-[3-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazol**  $C_{14}H_8N_2Br_2S =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_4Br \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_4Br \end{array}$

*B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-brom-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 250° (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, *J. pr.* [2] 69, 478). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 175°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure.

**2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazol**  $C_{14}H_8N_2Br_2S =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_4Br \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_4Br \end{array}$

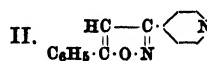
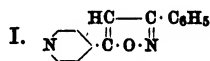
*B.* Neben 2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.3.4-oxdiazol beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 250° (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, *J. pr.* [2] 69, 480). — Schuppen (aus Alkohol). *F*: 237°. Löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2.5-Diphenyl-1.3.4-selenodiazol**  $C_{14}H_{10}N_2Se =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot Se \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$

*B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Dibenzoylhydrazin mit Phosphorselenid im Vakuum auf ca. 250°, neben viel 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] 69, 511). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 156°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

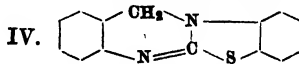
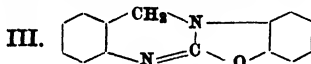
**4. 3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)- $\gamma$ -pyridyl-isoxazol**  $C_{14}H_{10}ON_2$ , Formel I oder II.

*B.* Beim Kochen von 4-[ $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\gamma$ -phenyl-propyl]-pyridin mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (TSCHERNE, *M.* 22, 624). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 165°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in wäßriger und alkoholischer Kalilauge. Wird durch Kalilauge und verd. Säuren auch bei längerem Kochen nicht zersetzt.



**5. Stammkern**  $C_{14}H_{10}ON_2$ , Formel III.

Verbindung  $C_{14}H_{10}N_2S$ , Formel IV, „Anhydro-oxyphenyl-thiotetrahydrochinazolin“. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-dichinazolin (Bd. XXIV, S. 124) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96)



und wenig Eisessig im Rohr auf 140—145° (BUSCH, BIRK, *J. pr.* [2] 55, 372). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). *F*: 160—161°. Sehr schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol, sehr leicht in Chloroform. Sehr beständig gegen salpetrige Säure, Reduktions- und Oxydationsmittel. — Hydrojodid. Braune Nadeln. —  $2C_{14}H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°.

**3. Stammkerne**  $C_{15}H_{13}ON_2$ .

**1. 3-Phenyl-5-benzyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Phenäthylen-benzamidoxim**

$C_{15}H_{13}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$ . *B.* Bei der Oxydation von O.N- $\beta$ -Phenäthyliden-benzamidoxim mit Permanganat in heißer verdünnter Essigsäure (ZIMMER, *B.* 22, 3142). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol.

**2. 5-Phenyl-3-benzyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-phenacetamidoxim**

$C_{15}H_{13}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Bei längerem Kochen von O-Benzoyl-phenacetamidoxim (Bd. IX, S. 446) mit Wasser (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

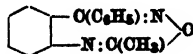
F: 82°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

3. *5-Phenyl-3-o-tolyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-o-tolamidoxim*  
 $C_{15}H_{15}ON_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_4-CH_3 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$ . B. Bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure auf O-Benzoyl-o-tolamidoxim (SCHUBART, B. 22, 2440). — Nadeln. F: 80°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, in Alkalilaugen und Säuren.

4. *5-Phenyl-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol*  $C_{15}H_{15}ON_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_4-CH_3 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von O-Benzoyl-p-tolamidoxim über den Schmelzpunkt (SCHUBART, B. 19, 1490). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Mit Wasserdampf flüchtig. Destillierbar. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, in Säuren und Alkalilaugen.

5. *2-Phenyl-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol*  $C_{15}H_{15}ON_2 = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3-C_6H_4-C-O-C-C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Schütteln des Silbersalzes des p-Toluylaldehyd-benzoylhydrazons mit weniger als der berechneten Menge Jod in Äther (STOLLÉ, MÜNCH, J. pr. [2] 70, 417). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126°. —  $C_{15}H_{15}ON_2 + AgNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (Zers.).

6. *O.N-Äthenyl-[2-amino-benzophenonoxim]*, „Benzomethyl-phenyl-heptoxdiazin“  $C_{15}H_{15}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BISCHLER, B. 26, 1901; MEISENHEIMER, DIEDRICH, B. 57 [1924], 1717; v. AUWERS, B. 57 [1924], 1723. — B. Aus dem höherschmelzenden 2-Amino-benzophenon-oxim bei tagelanger Einw. eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches von Acetanhydrid und Eisessig (AUWERS, v. MEYENBURG, B. 24, 2383; AU., B. 29, 1263). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht indazolartig (AU., v. M.). F: 185° (AU., v. M.; AU.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und heißem Wasser; leicht löslich in Säuren, kaum in Alkalilaugen (AU., v. M.). — Bei 2—3-stdg. Behandeln mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht das niedrigerschmelzende 2-Amino-benzophenon-oxim (AU., v. M.). Versetzt man die heiße alkoholische Lösung mit wenig Natronlauge und säuert dann mit verd. Salzsäure an, so erhält man 2-Acetamino-benzophenon-oxim (AU.). — Acetat  $C_{15}H_{15}ON_2 + C_2H_4O_2$ . Prismen. Wird beim Kochen mit Wasser gespalten (AU.).



#### 4. Stammkerne $C_{15}H_{14}ON_2$ .

1. *5-Phenyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol*  $C_{15}H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} N-C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von O-Benzoyl-2.4-dimethyl-benzamidoxim (OPPENHEIMER, B. 22, 2444). — Gelbliche Schuppen. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Ist sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig.

2. *3.5-Dibenzyl-1.2.4-oxdiazol*  $C_{15}H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} N-C-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH_2-C-O-N \end{array}$ .

*3.5-Dibenzyl-1.2.4-thiodiazol*  $C_{15}H_{14}N_2S = \begin{array}{c} N-C-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH_2-C-S-N \end{array}$ . Zur Kon-

stitution vgl. A. W. v. HOFMANN, GABRIEL, B. 25, 1586, 1587. — B. Beim Behandeln von Phenylthioacetamid mit Jod in heißem Alkohol (BERNTSEN, A. 184, 310). — Krystalle (aus Äther). Wurde nicht ganz rein erhalten. F: ca. 41—42° (B.). Ist anscheinend bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig (B.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, fällt bei Wasserzusatz unverändert wieder aus (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung (nicht näher beschriebenes) N-β-Phenäthyl-phenacetamidin (B.; vgl. v. H., G., B. 25, 1585, 1586).

3. **3.5-Di-o-tolyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ N \end{array}$  . B.

Beim Erhitzen von O-o-Toluylo-tolamidoxim (Bd. IX, S. 467) auf 180° (STIEGLITZ, B. 22, 3156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58–59°. Sublimierbar und mit Alkohol- und Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

4. **3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ N \end{array}$  . B.

Beim Erhitzen von p-Tolamidoxim mit Eisessig (SCHUBART, B. 22, 2437). Beim Kochen von 5-Amino-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-oxdiazolin (Syst. No. 4607) mit Alkohol oder Mineralsäuren (KRÜMMEL, B. 28, 2229). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135° (SCH.; K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (SCH.).

**3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-selenodiazol**  $C_{16}H_{14}N_2Se =$   $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot Se \cdot N \\ | \\ N \end{array}$  . B.

Bei der Einw. von 1 Mol Jod auf 1 Mol Seleno-p-toluylsäure-amid in Alkohol (BECKER, MEYER, B. 37, 2553). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol p-Tolubenzylamin; reduziert man mit Zink und Salzsäure in alkoholisch-wässriger Lösung, so entsteht das Hydrochlorid des (nicht näher beschriebenen) N-[4-Methyl-benzyl]-p-tolamidins [F: 176–178°]. —  $2C_{16}H_{14}N_2Se + 2HCl + PtCl_4$ .

5. **3.4-Di-p-tolyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Di-p-tolyl-furazan**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$

**3.4-Di-p-p-tolyl-furazan-oxyd, Di-p-tolyl-furoxan**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N : O \end{array}$  . B. Aus  $\alpha$ -p-Toluyldoxim (F: 79–80°) bei der Einw. von 1 Mol Stickstofftetroxyd in Äther, neben p-Tolyl-dinitromethan, p-Toluylaldehyd und p-Toluyldoximperoxyd (S. 33) (PONZIO, R. A. L. [5] 15 II, 122; G. 36 II, 591). Beim Einleiten von Stickoxyden in die äther. Lösung von  $\alpha$ -p-Toluyldoxim oder von p-Toluyldoximperoxyd (TSCHUGAJEW, SPIRO, B. 41, 2220). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 142° (TSCH., SP.), 143° (P.). Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und in Petroläther (P.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig + Alkohol  $\gamma$ -p-Tolildioxim (TSCH., SP.; vgl. P.).

6. **2.5-Dibenzyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \quad N \end{array}$  . B.

Beim Erhitzen von N,N'-Diphenacetyl-hydrazin mit der doppelten Menge Zinkchlorid im Vakuum (STOLLÉ, STEVENS, J. pr. [2] 69, 379). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe. — Verbindung mit Silbernitrat. Krystalle. F: 120° (unscharf).

**2.5-Dibenzyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_{16}H_{14}N_2S =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot S \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \quad N \end{array}$  . B. Beim Erhitzen von N,N'-Diphenacetyl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum (STOLLÉ, STEVENS, J. pr. [2] 69, 381). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in heißem Wasser und in Ligroin; leicht löslich in konz. Schwefelsäure.

7. **2.5-Di-o-tolyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ N \quad N \end{array}$  . B.

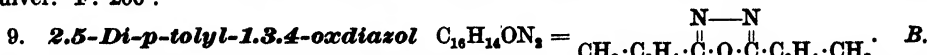
Beim Erhitzen von N,N'-Di-o-toluylohydrazin auf ca. 300° (STOLLÉ, STEVENS, J. pr. [2] 69, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Ligroin und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in starker Schwefelsäure. —  $C_{16}H_{14}ON_2 + 2AgNO_3$ . Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 156° (unscharf). Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt explosionsartig.

8. **2.5-Di-m-tolyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_{16}H_{14}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ N \quad N \end{array}$  . B. Aus N,N'-Di-m-toluylohydrazin bei 3-stdg. Erhitzen auf ca. 300° (STOLLÉ, STEVENS,

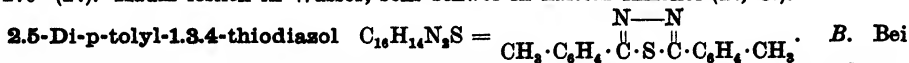
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.



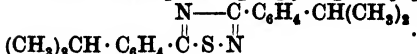
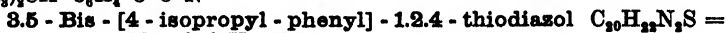
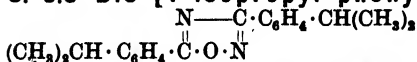
*J. pr.* [2] 69, 376). — Krystallinisch. F: 72°. Destillierbar. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. —  $C_{16}H_{14}ON_2 + AgNO_3$ . Krystallinisches Pulver. F: 206°.



Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-hydrazin auf 280—300° (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] 69, 377). Beim Behandeln der salzsauren Lösung von p-Tolyl-p-tolonylhydrazidin (Bd. IX, S. 496) mit Natriumnitrit (PINNER, CARO, *B.* 27, 3288; P., *A.* 298, 16). Aus 3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Bd. XXVI, S. 376) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (P., C.; P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Sto., Ste.), 233—234° (P., C.; P.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin, spurenweise löslich in heißem Wasser; löslich in starker Schwefelsäure, wird daraus durch Wasser unverändert gefällt (Sto., Ste.). Unlöslich in Säuren und Alkalilauge (P., C.; P.). —  $C_{16}H_{14}ON_2 + AgNO_3$ . Nadeln. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 235° (Sto., Ste.). Verpufft bei 270° (P.). Kaum löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (P., C.).



allmählichem Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-hydrazin mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 300° (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] 69, 380). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Äther und Ligroin, spurenweise löslich in heißem Wasser. Löst sich in starker Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt.



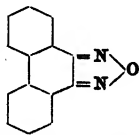
Zur Konstitution vgl. A. W. v. HOFMANN, GABRIEL, *B.* 25, 1586, 1587. — B. Beim Behandeln von Thiocuminsäure-amid mit Jod in Alkohol (WANSTRAT, *B.* 8, 332). — Prismen. F: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in konz. Schwefelsäure. Wird von verd. Säuren oder Alkalilauge nicht angegriffen. — Bei längerem Kochen mit konz. Kalilauge tritt Spaltung in Schwefel und Cumonitril bzw. Cuminsäure und Ammoniak ein.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-20}ON_2$ .

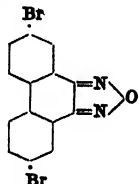
### 1. Stammkerne $C_{14}H_8ON_2$ .

#### 1. [Phenanthreno-9'.10':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>, [Phenanthreno-9'.10':3.4-furazan]<sup>1)</sup>, Diphenylenfurazan $C_{14}H_8ON_2$ , s.

nebenstehende Formel. B. Aus Phenanthrenchinon-monoxim beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid, Alkohol und etwas Salzsäure im Rohr auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2178). Aus Phenanthrenchinon-dioxim beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 150° (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1993) oder beim Schütteln mit 4%iger Natronlauge und Benzol unter Zusatz von Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur (SCHMIDT, SÖLL, *B.* 40, 2459). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (SCH., S.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Äther, ziemlich schwer in Alkohol (SCH., S.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SCH., S.). — Ist gegen verd. Alkalilauge und Säuren selbst bei längerem Kochen beständig (SCH., S.; AV., M.).

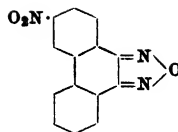


2.7'-Dibrom-[phenanthreno-9'.10':3.4-furazan]<sup>1)</sup>  $C_{14}H_6ON_2Br_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-dioxim beim Schütteln mit Benzoylchlorid, Natronlauge und Benzol (SCHMIDT, MEZGER, *B.* 40, 4565). — Nadeln (aus Alkohol). F: 306°. Löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Methanol, Alkohol und Eisessig. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blaßgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Rotgelb umschlägt. — Wird beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure nitriert.

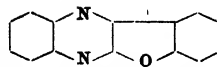


<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

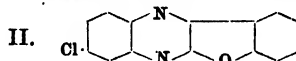
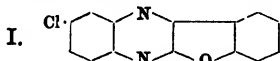
**3'-Nitro-[phenanthreno-9'10':3.4-furazan]**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_7O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon-dioxim beim Schütteln mit Benzoylchlorid, Natronlauge und Benzol (SCHMIDT, SÖLL, *B.* 41, 3689). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 230—231°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe.



**2. [Cumarono-2'.3':2.3-chinoxalin]**<sup>1)</sup> („Cumarophenazin“)  $C_{14}H_9ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes des 2-[2-Oxy-5(?)sulfo-phenyl]-chinoxalons-(3) (Bd. XXV, S. 305) (MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI, *B.* 40, 2296). Aus 2-[2-Amino-phenyl]-chinoxalon-(3) beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (M., S., *B.* 40, 1110). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 173,5° (M., S., *B.* 40, 2297). Ist sublimierbar (M., S., *B.* 40, 1110). Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die alkoh. Lösung fluoresciert bläulich (M., S., *B.* 40, 1110). Löslich in konz. Säuren mit gelber Farbe, unlöslich in kalten Alkaliläugen (M., S., *B.* 40, 1110). — Gibt beim Kochen in Alkaliläugen 2-[2-Oxy-phenyl]-chinoxalon-(3) (M., S., *B.* 40, 1110).

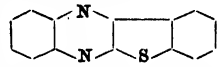


**6(oder 7)-Chlor-[cumarono-2'.3':2.3-chinoxalin]**<sup>1)</sup> („Chlorcumarophenazin“)  $C_{14}H_8ON_2Cl$ , Formel I oder II. *B.* Aus dem Bariumsalz des 6(oder 7)-Chlor-2-[2-oxy-5(?)-



sulfo-phenyl]-chinoxalons-(3) (Bd. XXV, S. 306) bei der trocknen Destillation (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoh. Lösung fluoresciert grünlich.

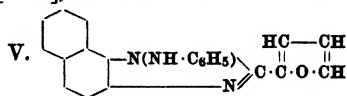
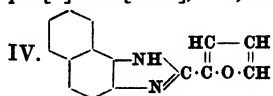
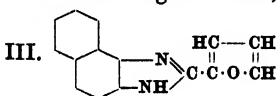
**[Thionaphtheno-2'.3':2.3-chinoxalin]**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_9N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thionaphthenchinon und o-Phenyldiamin beim Erwärmen in Essigsäure unter Zusatz von konz. Salzsäure (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, KOENIGER, *B.* 41, 237). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 166—167°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.



## 2. Stammkerne $C_{18}H_{10}ON_2$ .

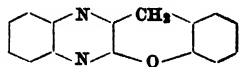
**1. 2- $\alpha$ -Furyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]**<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{10}ON_2$ , Formel III bzw. IV.

**3-Anilino-2- $\alpha$ -furyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]**<sup>1)</sup>  $C_{21}H_{15}ON_2$ , Formel V. Zur Konstitution vgl. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — *B.* Aus 1-Benzolazo-

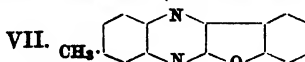
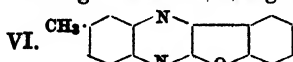


naphthylamin-(2) beim Erwärmen mit Furfurol in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* 24, 1007). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 241° (G., P.). —  $C_{21}H_{15}ON_2 + HCl$ . Tafeln. Verkohlt bei ca. 230° (G., P.). —  $2C_{21}H_{15}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle. Verkohlt gegen 240° (G., P.).

**2. [Chromeno-2'.3':2.3-chinoxalin]**<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dioxo-chroman und o-Phenyldiaminhydrochlorid in Soda-Lösung (ERLENMEYER, STADLIN, *A.* 337, 293). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 230°. Schwer löslich in Chloroform und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.



**3. 6(oder 7)-Methyl-[cumarono-2'.3':2.3-chinoxalin]**<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{10}ON_2$ , Formel VI oder VII. *B.* Aus 6(oder 7)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung in warmer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI,



*B.* 34, 1111). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 133—134° (unkorr.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung fluoresciert bläulich. Unlöslich in kalten Alkaliläugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Alkaliläugen 6(oder 7)-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalon-(3).

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

### 3. 5-Phenyl-3-styryl-1.2.4-oxdiazol $C_{16}H_{13}ON_2 =$

$\begin{array}{c} N-C:CH:CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N} \end{array}$   
*B.* Aus Zimtsäureamidoximbenzoat (Bd. IX, S. 590) beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser (WOLFF, *B.* 19, 1509). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 102°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in Benzol.

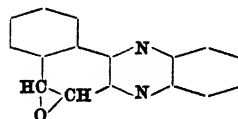
### 4. 3-Phenyl-5-styryl-1.2.6-oxdiazin $C_{17}H_{14}ON_2 = H_2C < \begin{array}{c} C(C_6H_5) = \\ C(CH:CH \cdot C_6H_5):N \end{array} > O$ .

Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XV, S. 49.

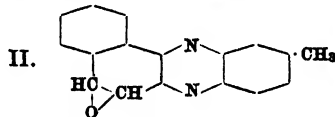
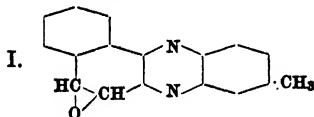
## L. Stammkerne $C_nH_{2n-22}ON_2$ .

### 1. 3.4-Oxido-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin

$C_{16}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin und o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol (ZINCKE, *B.* 26, 617). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). *F.*: 186—187°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 1.2-Benzo-phenazin. Beim Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder in Essigsäure entsteht 4-Oxy-1.2-benzo-phenazin. Ist gegen Alkalilaugen beständig. Gibt beim Kochen mit Anilin in Alkohol 3-Anilino-4-oxy-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin; mit o-Phenylendiamin entsteht in analoger Reaktion 3-[2-Amino-anilino]-4-oxy-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin.



### 2. 3.4-Oxido-6(oder 7)-methyl-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin $C_{17}H_{11}ON_2$ , Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *B.* 26, 615. — *B.* Aus 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin beim Behandeln mit salzsaurem 3.4-Diamino-



toluol in Wasser (*Z.*, *B.* 25, 1178). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). *F.*: 183—184° (*Z.*, *B.* 25, 1178). Löslich in heißem Methanol und Alkohol (*Z.*, *B.* 25, 1178). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Eisessig 4-Oxy-6(oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazin.

## M. Stammkerne $C_nH_{2n-24}ON_2$ .

### 1. 5-Phenyl-3-β-naphthyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-β-naphthamidoxim $C_{18}H_{13}ON_2 =$

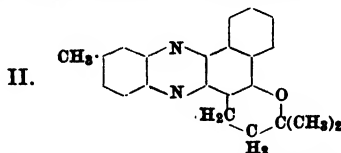
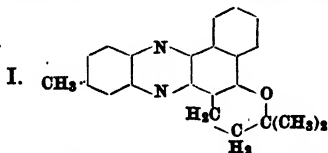
$\begin{array}{c} N-C \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N} \end{array}$   
*B.* Aus O-Benzoyl-β-naphthamidoxim beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalilaugen oder bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (RICHTER, *B.* 22, 2452). — Blätter (aus verd. Alkohol). *F.*: 116°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Ist gegen warme verdünnte Säuren und Alkalilaugen beständig.

### 2. 2.2.5-Triphenyl-Δ<sup>4</sup>-1.3.4-oxdiazolin $C_{30}H_{19}ON_2 =$



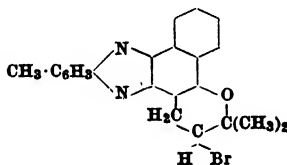
$\begin{array}{c} N-N \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{C}(C_6H_5) \cdot \\ | \\ C_6H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N} \end{array}$   
*B.* Aus der Quecksilberverbindung des Benzophenon-benzoylhydrazons (Bd. IX, S. 322) beim Schütteln mit Jod in Äther, neben Diphenylketazin (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 70, 419). Aus der Silberverbindung des Benzophenon-benzoylhydrazons beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Äther (Str., *J. pr.* [2] 68, 418; 70, 413). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 131° (Str., *J. pr.* [2] 70, 414). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser (Str., *J. pr.* [2] 70, 414). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung erst nach Zusatz von Natronlauge in der Hitze (Str., *J. pr.* [2] 70, 414). Liefert beim Behandeln mit verd. Säuren N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Benzophenon (Str., *J. pr.* [2] 70, 414).

**3. 6.6".6" (oder 7.6".6")-Trimethyl-5".6"-dihydro-[(benzo-1'.2':1.2)-(pyrano-2".3":3.4)-phenazin]<sup>1)</sup>** (Methylapazin)  $C_{22}H_{20}ON_2$ , Formel I oder II. *B.* Aus  $\beta$ -Lapachon (Bd. XVII, S. 519) bei kurzem Kochen mit 3.4-Diamino-toluol und Eisessig (HOOKER, Soc. 63, 1381). Aus 3-Oxy-6(oder 7)-methyl-4-[ $\gamma,\gamma$ -dimethyl-allyl]-1.2-benzo-phenazin (Bd. XXIII, S. 469) oder aus 3-Oxy-6(oder 7)-methyl-4-[ $\gamma$ -oxy-isoamyl]-



1.2-benzo-phenazin (Bd. XXIII, S. 544) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (H., Soc. 63, 1383, 1384). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 135°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol mit grüner Fluorescenz. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure orangerot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheiden sich orangerote Krystalle ab, die durch viel Wasser zersetzt werden. Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Salzsäure: H. — Chlorid. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure).

**5"-Brom-6.6".6" (oder 7.6".6")-trimethyl-5".6"-dihydro-[(benzo-1'.2':1.2)-(pyrano-2".3":3.4)-phenazin]<sup>1)</sup>** (Methylbromlapazin)  $C_{22}H_{19}ON_2Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-5.6-dioxo-2.2-dimethyl-7.8-benzo-5.6-dihydro-chroman bei kurzem Kochen mit salzsaurem 3.4-Diamino-toluol in Gegenwart von Natriumacetat (HOOKER, Soc. 63, 1382). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Die alkoh. Lösung fluoresciert. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein unbeständiges orangefarbenes Salz aus. — Verhalten bei Einw. von Zinkstaub in alkoh. Salzsäure: H.



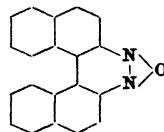
## N. Stammkerne $C_nH_{2n-26}ON_2$ .

**$\alpha$ -Furyl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, Furfuryliden-bis-[2-methyl-indol]**, Furfuryliden-bis-methylketol  $C_{23}H_{20}ON_2$  =

$HC-CH$   
 $HC \cdot O \cdot C \cdot CH \left[ -C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} NH \right]_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-indol und Furfurol beim Erhitzen im Rohr auf 100° (RENZ, LOEW, B. 36, 4327). — Prismen (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

## O. Stammkerne $C_nH_{2n-28}ON_2$ .

**3.4;5.6-Dibenzo-phenazon-9.10-oxyd**  $C_{20}H_{12}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. 3.4;5.6-Dibenzo-phenazon-9-oxyd, Bd. XXIII, S. 324.



## P. Stammkerne $C_nH_{2n-30}ON_2$ .

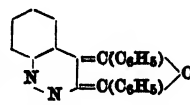
**Stammkerne  $C_{22}H_{14}ON_2$ .**

**1. 3.5-Di- $\beta$ -naphthyl-1.2.4-oxdiazol, O.N- $\beta$ -Naphthenyl- $\beta$ -naphthamidoxim**  $C_{22}H_{14}ON_2$  =  $N-C \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthamidoxim (Bd. IX, S. 660) beim Erhitzen mit  $\beta$ -Naphthoylechlorid (EKSTRAND, B. 20, 226). — Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 175°.

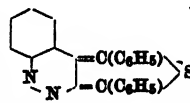
<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. **2,5-Di- $\beta$ -naphthyl-1,3,4-oxdiazol**  $C_{22}H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ C_{10}H_7 \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_{10}H_7 \end{array}$ . B. Aus N,N'-Di- $\alpha$ -naphthoyl-hydrazin beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 74, 20). — Krystallpulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther mit violetter Fluoreszenz.

3. **2,5'-Diphenyl-[furano-3,4':3,4-cinnolin]<sup>1)</sup>**  $C_{22}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3,4-Dibenzoyl-cinnolin (Bd. XXIV, S. 441) bei der Reduktion mit Zinkstaub (ANGELICO, *R. A. L.* [5] 17 II, 662; *G.* 39 II, 142). — Rote Nadeln (aus Benzol oder Essigsäure). F: 195° (A.). Ist unzersetzt sublimierbar (A.). Sehr leicht löslich in Phenol (A.). — Beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sich 3,4-Dibenzoyl-cinnolin zurück (A.). Liefert beim Erhitzen mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 180° oder beim Kochen in Essigsäure in Gegenwart von Ammoniumacetat 2,5'-Diphenyl-[pyrrolo-3,4':3,4-cinnolin] (A., LABISI, *G.* 40 I, 413). — Salze: A.



**2,5'-Diphenyl-[thiopheno-3,4':3,4-cinnolin]<sup>1)</sup>**  $C_{22}H_{14}N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht in geringer Menge aus 3,4-Dibenzoyl-cinnolin beim Kochen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung, neben 3,4-Dithiobenzoyl-cinnolin (ANGELICO, *G.* 41 II, 379, 380). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure 3,4-Dibenzoyl-cinnolin zurück.



## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Monooxy-Verbindungen.

#### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$ .

1. **2-Oxy- $\Delta^2$ -1,3,4-oxdiazolin**  $C_2H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} HN-N \\ | \quad | \\ H_2C \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot OH \end{array}$

**4-Phenyl-2-mercapto-1,3,4-thiodiazolin**  $C_8H_8N_2S_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Phenyl-2-thion-1,3,4-thiodiazolidin, S. 621.

**4-Phenyl-2-methylmercapto-1,3,4-thiodiazolin**  $C_9H_{10}N_2S_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot CH_3 \end{array}$

B. Bei kurzem Erwärmen einer alkoholisch-wässrigen Lösung von  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 300) und überschüssigem Formaldehyd auf dem Wasserbad (BUSCH, *B.* 28, 2647). Aus dem Kaliumsalz des 4-Phenyl-2-thion-1,3,4-thiodiazolidins (S. 621) bei der Einw. von Methyljodid (Br.). — Nadeln (aus verd. Alkohol): F: 34–35°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

**Bis-[4-phenyl-1,3,4-thiodiazolinyll-(2)-mercapto]-methan**  $C_{17}H_{16}N_4S_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S- \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S- \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot N-N \end{array}$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Bis-[ $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäure]-methylenester (Bd. XV, S. 301) mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 65, 476). — Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 123–124°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und siedendem Benzol. — Wird von siedender Natronlauge in die Ausgangsverbindungen zerlegt.

**Bis-[4-phenyl-1,3,4-thiodiazolinyll-(2)-disulfid**  $C_{16}H_{14}N_4S_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S- \\ | \quad | \\ H_2C \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S- \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot N-N \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von 4-Phenyl-2-thion-1,3,4-thiodiazolidin (S. 621) mit Ferrichlorid in Alkohol (BUSCH, *B.* 28, 2639). — Orangerote Blättchen (aus Chloroform

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

+ Alkohol). F: 135° (Zers.). Schwer löslich außer in Chloroform. — Zerfällt beim Schmelzen oder bei längerem Stehenlassen der Lösung in Chloroform in 4-Phenyl-2.5-endothio- $\Delta^2$ -1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4621) und 4-Phenyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 621).

**4-Phenyl-5-jod-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolin**  $C_6H_5N_2IS_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$   
 $\text{IHC} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Phenyl-2.5-endothio- $\Delta^2$ -1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4621)

bei der Einw. von Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 247). — Blätter. Färbt sich von 143° an dunkel und schmilzt bei 157°. Löslich in verdünntem, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol. — Wird bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder bei Einw. von Anilin in Jodwasserstoff, Ameisensäure und  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 300) gespalten.

**4-p-Tolyl-5-jod-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{10}H_{11}N_2IS_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $\text{IHC} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4-p-Tolyl-2.5-endothio- $\Delta^2$ -1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4621) mit Methyljodid in Methanol (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 222; 67, 205). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform).

**2.5-Oxy-2-methyl- $\Delta^4$ -1.3.4-oxdiazolin**  $C_8H_8O_2N_2 =$   $\begin{matrix} N \text{---} NH \\ HO \cdot C \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$

**3-Phenyl-5-mercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_9H_9N_2S_2 =$   
 $N \text{---} N \cdot C_6H_5$   
 $HS \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin, S. 622.

**Bis-[4-phenyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)-disulfid**  $C_{18}H_{18}N_4S_4 =$   
 $\left[ \begin{matrix} N \text{---} N \cdot C_6H_5 \\ -S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix} \right]_2$ . B. Bei der Oxydation von 3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 622) mit Ferrichlorid in Alkohol unter Kühlung (BUSCH, *B.* 28, 2641). — Orangefarbene Blättchen (aus Chloroform + Alkohol) oder braunrote Tafeln (aus Chloroform). F: 140° (Bv., *B.* 28, 2642). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther (Bv., *B.* 28, 2642). — Liefert beim Erhitzen mit Chloroform im Rohr auf 100° 3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 622) und 3-Phenyl-2-methyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4621) (Bv., *B.* 28, 2642; *J. pr.* [2] 67, 201, 204). Wird durch kurzes Erwärmen mit alkoh. Kalilauge zu 3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin reduziert (Bv., *B.* 28, 2642). Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man 3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin und 1-Phenyl-thiosemicarbazid; reagiert analog mit Anilin unter Bildung von 3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin und 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Bv., *J. pr.* [2] 60, 216).

**3-p-Tolyl-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{11}H_{14}N_2S_2 =$   
 $N \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   
 $CH_3 \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Bei gelindem Erwärmen von  $\omega$ -p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 521) mit Acetaldehyd in Alkohol (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 224). — Nadeln oder Blättchen. F: 50°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

**Bis-[4-p-tolyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)-disulfid**  $C_{20}H_{22}N_4S_4 =$   
 $\left[ \begin{matrix} N \text{---} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ -S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix} \right]_2$ . B. Bei der Oxydation von 3-p-Tolyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 622) mit Ferrichlorid in alkoholischer Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 223). — Orangefarbene Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 123°. — Liefert beim Erhitzen mit Chloroform im Rohr auf 100° 3-p-Tolyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin und 3-p-Tolyl-2-methyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4621).

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{14}H_{14}N_2S_2 =$   
 $N \text{---} N \cdot C_{10}H_7$   
 $CH_3 \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Acetaldehyd auf  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 566) (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] 60, 229). Aus 3- $\alpha$ -Naphthyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 622) bei der Einw. von Methyljodid (Bv., Bz.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

**3-Phenyl-2-jod-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{10}H_{11}N_2IS_2 =$   
 $N-N \cdot C_6H_5$   
 $CH_3 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot Cl \cdot CH_3$  B. Beim Kochen von 3-Phenyl-2-methyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin  
 (Syst. No. 4621) mit 1 Mol Methyljodid in Methanol (BUSCH, B. 28, 2642; BU., SCHNEIDER,  
*J. pr.* [2] 67, 251). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol) oder Nadeln (aus Alkohol).  
 Beginnt bei 160° braun zu werden und schmilzt bei 180° (BU.), 182° (BU., SCHN.). Leicht  
 löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (BU.). — Liefert beim Über-  
 gießen mit Natriumdicarbonat-Lösung einen orangefarbenen Niederschlag (vielleicht 3-Phenyl-  
 2-oxy-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin oder dessen Anhydrid), der mit konz.  
 Jodwasserstoffsäure die Ausgangsverbindung regeneriert (BU., SCHN.). Beim Aufbewahren  
 in alkoh. Natronlauge oder in Pyridin erhält man  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -acetyl-dithiocarbazinsäure-  
 methylester (Bd. XV, S. 305) (BU., SCHN.). Bei der Einw. von Benzylamin bildet sich 1-Phenyl-  
 4-benzyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (BU., SCHN.).

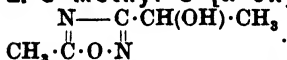
## 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ .

**1. 4-Oxy- $\Delta^{2.4}$ -1.2.6-oxdiazin**  $C_5H_4O_2N_2 = HO \cdot C < \begin{smallmatrix} CH=N \\ CH \cdot NH \end{smallmatrix} > O$ .

**6-Äthyl-4-äthoxy- $\Delta^{2.4}$ -1.2.6-oxdiazin**  $C_7H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \begin{smallmatrix} CH=N \\ CH \cdot N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > O$ . B.  
 Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2-Äthyl-4-äthoxy- $\Delta^{2.4}$ -1.2.6-oxdiazin-carbonsäure-(3)(?)  
 (HENRY, PECHMANN, B. 26, 1006, 1007). Bei der Vakuumdestillation der 6-Äthyl-4-äthoxy-  
 $\Delta^{2.4}$ -1.2.6-oxdiazin-dicarbonsäure-(3.5) (H., P.). — Charakteristisch riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 215°;  
 $Kp_{25}$ : 130,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salz-  
 säure. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) 6-Äthyl-5(?) -nitro-4-äthoxy-  
 $\Delta^{2.4}$ -1.2.6-oxdiazin (s. u.).

**6-Äthyl-5(P)-nitro-4-äthoxy- $\Delta^{2.4}$ -1.2.6-oxdiazin**  $C_7H_{11}O_4N_3 =$   
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C < \begin{smallmatrix} CH=N \\ C(NO_2) \cdot N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > O(?)$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf die  
 vorangehende Verbindung (HENRY, PECHMANN, B. 26, 1007). — Blättchen (aus verd. Alkohol).  
 F: 69°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Säuren  
 und Alkalilösungen. — Wird von Zinnchlorür in saurer Lösung schon in der Kälte reduziert.

**2. 5-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-1.2.4-oxdiazol**  $C_5H_8O_2N_2 =$



**5-Methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-1.2.4-oxdiazol**  $C_5H_5O_2N_2Cl_3 =$   
 $N-N \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$  B. Bei der Einw. von Acetanhydrid auf  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy-  
 propenyl-amidoxim (Bd. III, S. 288) auf dem Wasserbad (RICHTER, B. 24, 3677). — Nadeln  
 (aus Wasser). F: 160–161°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

## 3. Oxy-Verbindungen $C_6H_{10}O_2N_2$ .

**1. 4-Oxy-3.4.6-trimethyl-1.2.5-oxdiazin**  $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} HO \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ N \cdot C(CH_3) \end{smallmatrix} > O$ .  
 B. Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von trockenem Chlorwasserstoff auf Diacetyl-  
 monoxim (DIELS, VAN DER LEEDEN, B. 38, 3363). Neben anderen Produkten bei der Einw.  
 von Acetaldoxim auf Diacetylmonoxim (D., v. d. L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 203° (Zers.).  
 Verpufft beim Erhitzen. Löst sich in 5,9 Tln. siedendem Wasser. Leicht löslich in warmem  
 Alkohol sowie in Eisessig und Chloroform in der Kälte; leicht löslich in verd. Salzsäure,  
 Schwefelsäure und Salpetersäure und in verdünnten oder konzentrierten Alkalien. — Bei 5-stdg.  
 Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 170–180° erfolgt geringe Zersetzung unter  
 Abspaltung von Ammoniak und Essigsäure. Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure entsteht  
 Diacetyl. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. Gibt bei vorsichtigem  
 Erwärmen mit Silbernitrat-Lösung einen Niederschlag, dessen Farbe sofort in Grau übergeht,  
 bei der Einw. von Platinchlorid-Lösung einen gelben Niederschlag, der sich allmählich zersetzt.  
 —  $C_6H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Prismen (aus Aceton). F: 131°. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich  
 in kaltem Alkohol, Chloroform und Wasser sowie in Eisessig und Aceton in der Wärme,  
 ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther. —  $2C_6H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$ .  
 Prismen (aus Alkohol). F: 168°. —  $NaC_6H_5O_2N_2 + 4,5H_2O$ . Verpufft oberhalb 300°.

**Monohydroxymethylat des 4-Methoxy-3.4.6-trimethyl-1.2.5-oxdiazins**  
 $C_6H_{10}O_2N_2 = [(CH_3 \cdot O)(CH_3)_2C_3ON_2](CH_3)(OH)$ . — Perjodid  $C_6H_{10}O_2N_2 \cdot I + 2I$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von Methyljodid im Rohr bei 100° (DIELS, VAN DER LEEDEN, B. 38, 3367). Braunrote Nadeln (aus Methanol). Sintert bei 108—110° und schmilzt bei 112°. Verpufft beim Erhitzen.

**2. 3-[β-Oxy-isobutyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-[β-Oxy-isobutyl]-furan**  
 $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} HC-C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \\ \parallel \quad \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$

**Salpetrigsäureester des 3-[β-Oxy-isobutyl]-furan-oxyds, Salpetrigsäureester des [β-Oxy-isobutyl]-furoxans**  
 $C_6H_8O_4N_2 = \begin{array}{c} HC-C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot NO \\ \parallel \quad \parallel \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  oder

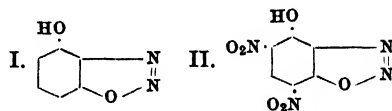
$HC-C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot NO$   
 $O : \begin{array}{c} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$  <sup>1)</sup> Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (HARRIES, B. 33, 2000). — B. Beim Erwärmen von α-Mesityloxim (Bd. I, S. 738) oder Mesitylnitrimin (Bd. I, S. 739) mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) (HA., B. 33, 2000; A. 319, 242). — Goldgelbe Krystalle (aus Methanol, Aceton, Eisessig oder Acetanhydrid). F: 128—129° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. — Einw. von Brom in Chloroform: HA., A. 319, 243. Wird von rauchender Salzsäure und konz. Salpetersäure nicht angegriffen. Reagiert mit Alkalien äußerst heftig. Gibt bei der Einw. von Anilin in Eisessig Nitroaceton-anil (Bd. XII, S. 189) (HA., A. 319, 250). Läßt man Anilin in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, einwirken, so erhält man das Anil des α-Nitro-mesityloxyds (Bd. XII, S. 193) (HA., A. 319, 247).

### 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ .

#### 1. Oxy-Verbindungen $C_6H_4O_2N_2$ .

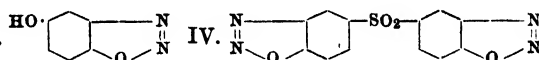
**1. 4-Oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_6H_4O_2N_2$ , Formel I.

**5.7-Dinitro-4-oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_6H_2O_6N_4$ , Formel II. Vgl. 4.6-Dinitro-2-diazo-resorcin, Bd. XVI, S. 535.



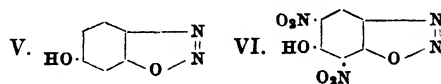
**2. 5-Oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_6H_4O_2N_2$ , Formel III. III.

**Bis-[benzo-1.2.3-oxdiazolyl-(5)]-sulfon**  $C_{12}H_4O_4N_4S$ , Formel IV. Vgl. 3,3'-Bis-diazo-4,4'-dioxy-diphenylsulfon, Bd. XVI, S. 536.



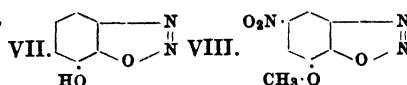
**3. 6-Oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_6H_4O_2N_2$ , Formel V.

**5.7-Dinitro-6-oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_6H_2O_6N_4$ , Formel VI. Vgl. 2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin, Bd. XVI, S. 536.

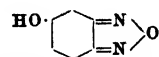


**4. 7-Oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_6H_4O_2N_2$ , Formel VII.

**5-Nitro-7-methoxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]**  $C_7H_5O_3N_3$ , Formel VIII. Vgl. 5-Nitro-3-diazo-brenzcatechin-1-methyläther, Bd. XVI, S. 535.



**5. 4'-Oxy-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5-Oxy-benz-furazan**  $C_6H_4O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.



**4'-Oxy-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiodiazol)]**  $C_6H_4ON_2S = HO \cdot C_6H_3 < \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array} > S$ . B. Beim Erhitzen von 4'-Äthoxy-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiodiazol)] (S. 604) mit starker Salzsäure auf 170° (AUTENRIETH, HINSBERG, B. 25, 501). — Blättchen (aus Wasser). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.



4'-Äthoxy-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiodiazol)]  $C_6H_5ON_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} S$ .

B. Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-phenetol (Bd. XIII, S. 564) mit Natriumdisulfit auf 180° (AUTENRIETH, HINSBERG, B. 25, 501). — Anisartig riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird 3.4-Diamino-phenetol regeneriert. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° entsteht 4'-Oxy-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-thiodiazol)].

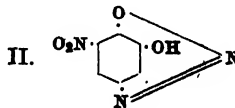
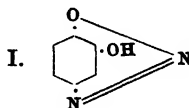
4'-Äthoxy-[benzo-1'2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]  $C_6H_5ON_2Se = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} Se$ .

B. Aus 3.4-Diamino-phenetol bei der Einw. von 1 Mol seleniger Säure in Wasser (HINSBERG, B. 22, 2897). — Anisartig riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen nach Gelb umschlägt.

6. Oxy-Verbindung  $C_6H_5O_2N_2$ , Formel I.

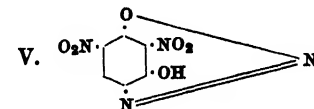
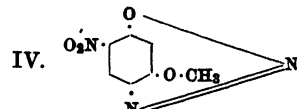
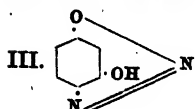
Verbindung  $C_6H_5O_2N_2$ , Formel II. Vgl.

6-Nitro-4-diazo-brenzcatechin, Bd. XVI, S. 535.



7. Oxy-Verbindung  $C_6H_5O_2N_2$ , Formel III.

Verbindung  $C_6H_5O_2N_2$ , Formel IV. Vgl. 6-Nitro-4-diazo-resorcin-3-methyläther, Bd. XVI, S. 536.



Verbindung  $C_6H_5O_2N_4$ , Formel V. Vgl. 2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin, Bd. XVI, S. 536.

2. 5(bzw. 3)-Oxy-3(bzw. 5)-α-furyl-pyrazol  $C_7H_5O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} HC-C-C-O-CH \\ | \quad | \quad | \\ HO-C-NH-N \quad HC-CH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-C-C-O-CH \\ | \quad | \quad | \\ HO-C-N-NH \quad HC-CH \end{array}$  ist desmotrop mit 3-α-Furyl-pyrazolon-(5), S. 638.

1-Phenyl-5-oxy-3-α-furyl-pyrazol  $C_{13}H_{10}O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} HC-C-C-O-CH \\ | \quad | \quad | \\ HO-C-N(C_6H_5)-N \quad HC-CH \end{array}$  ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5), S. 639.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-α-furyl-pyrazol (?)  $C_{20}H_{14}O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} HC-C-C-O-CH \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5-CO-O-C-N(C_6H_5)-N \quad HC-CH \end{array}$  (?). B. Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5) in alkal. Lösung (TORREY, ZANETTI, Am. 30, 542; 44 [1910], 418). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin.

3. 5-Oxy-2-phenyl-Δ<sup>4</sup>-1.3.4-oxdiazolin  $C_9H_7O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} N-NH \\ | \quad | \\ HO-C-O-CH-C_6H_5 \\ | \quad | \\ HS-C-S-CH-C_6H_5 \end{array}$

5-Mercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{14}H_{11}N_2S_2 =$   $\begin{array}{c} N-N-C_6H_5 \\ | \quad | \\ HS-C-S-CH-C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Thion-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolidin, S. 641.

5-Methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{15}H_{13}N_2S_2 =$

$\begin{array}{c} N-N-C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3-S-C-S-CH-C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 300) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BUSCH, B. 28, 2647). Aus dem Natriumsalz des 5-Thion-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolidins (S. 641) bei gelindem Erwärmen mit Methyljodid (Bu.). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94° (Bu.). Leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser (Bu.). Indifferent gegen Säuren und Alkalien (Bu.). — Gibt bei der Einw. von 2 Mol Brom in Benzol das Perbromid des 2-Brom-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolins (S. 605) (Bu., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 237). Mit Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung entsteht das Perjodid des 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolins (S. 606) (Bu., K., SCHN.).

5 - Äthylmercapto - 2.3 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazolin  $C_{16}H_{18}N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure-äthylester (Bd. XV, S. 301) (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 240). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 70°.

Bis - [4.5 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazoliny] - (2) - disulfid  $C_{26}H_{22}N_4S_4 =$ 

$$\left[ \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ -\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$$
 B. Aus 5-Thion-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 641) bei der Einw. von Jod in Alkohol (BUSCH, B. 28, 2645). — Braune Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 138°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen mit Chloroform im Rohr auf 110–120° in 5-Thion-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 641) und 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4625).

3 - p - Toly] - 5 - methylmercapto - 2 - phenyl - 1.3.4 - thiodiazolin  $C_{16}H_{18}N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus  $\omega$ -p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 521) beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 100° (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

3 - p - Toly] - 5 - äthylmercapto - 2 - phenyl - 1.3.4 - thiodiazolin  $C_{17}H_{20}N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 225). — F: 89°.

3 - p - Toly] - 5 - benzylmercapto - 2 - phenyl - 1.3.4 - thiodiazolin  $C_{22}H_{20}N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 225). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

2 - Chlor - 5 - methylmercapto - 2.3 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazolin  $C_{15}H_{13}N_2\text{ClS}_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus 2-Methoxy-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 617) oder 2-Äthoxy-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin durch Einw. von alk. Salzsäure (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 225). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 120°. Löslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Natriumdicarbonat- oder Soda-Lösung eine hellgelbe Verbindung (vielleicht 2-Oxy-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin oder dessen Anhydrid), die beim Lösen in Alkohol in  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 307) übergeht (Bu., *J. pr.* [2] 67, 209; Bu., KA., SCHN., *J. pr.* [2] 67, 225).

2 - Brom - 5 - methylmercapto - 2.3 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazolin  $C_{15}H_{13}N_2\text{BrS}_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 — Perbromid  $C_{15}H_{13}N_2\text{BrS}_2 + 2\text{Br}$ . B. Aus 5-Methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 604) bei der Einw. von 2 Mol Brom in Benzol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 237). Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 172°. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol in die nachfolgende Verbindung über.

## 2 - Brom - 5 - methylmercapto - 2 (oder 3) - phenyl - 3 (oder 2) - [x-brom - phenyl] -

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \quad \text{oder} \quad \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \quad \quad \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{oder} \quad \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \end{array}$$
 B. Aus dem Perbromid des 2-Brom-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolins (s. o.) bei längerem Kochen mit Alkohol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 237). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 196° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge eine bei 165° schmelzende, alkalilösliche Verbindung (vielleicht  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -[x-brom-benzoyl]-dithiocarbazinsäure-methylester oder  $\omega$ -[x-Brom-phenyl]- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester). Bei der Einw. von Benzylamin erhält man die Verbindung  $C_{21}H_{18}N_2\text{BrS}$  (S. 606).

Verbindung  $C_{21}H_{16}N_3BrS$ , vielleicht 4-Benzyl-5(oder 1)-phenyl-1(oder 5)-

[x-brom-phenyl]-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $\begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot N \text{-----} N \\ | \quad \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \text{-----} S \text{-----} C \\ | \quad \quad \quad | \\ N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot N \text{-----} N \\ | \quad \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \text{-----} S \text{-----} C \\ | \quad \quad \quad | \\ N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{array}$  B. Aus 2-Brom-5-methylmercapto-2(oder 3)-phenyl-3(oder 2)-[x-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazolin (S. 605) oder 2-Brom-5-äthylmercapto-2(oder 3)-phenyl-3(oder 2)-[x-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazolin (s. u.) bei der Einw. von Benzylamin (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 238; BU., SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 240). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 218°.

**2 - Brom - 5 - äthylmercapto - 2.3 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazolin**  $C_{16}H_{15}N_3BrS_2 =$   
 $\begin{array}{c} N \text{-----} N \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CBr \cdot C_6H_5 \end{array}$  B. Das Perbromid (s. u.) entsteht aus 5-Äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin bei der Einw. von Brom in Chloroform (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 239). Aus 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4625) beim Erhitzen mit Äthylbromid im Rohr auf 100° (BU., SP.). — Prismen (aus Chloroform-Äther). F: 185—187° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform. — Gibt bei der Einw. von Kaliumjodid in verd. Alkohol 2-Jod-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607). Das Perbromid liefert beim Behandeln mit siedendem Alkohol 2-Brom-5-äthylmercapto-2(oder 3)-phenyl-3(oder 2)-[x-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazolin (s. u.). — Perbromid  $C_{16}H_{15}N_3BrS_2 + 2Br$ . Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 174°.

2-Brom-5-äthylmercapto-2(oder 3)-phenyl-3(oder 2)-[x-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazolin  $C_{16}H_{15}N_3Br_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} N \text{-----} N \cdot C_6H_4Br \\ | \quad \quad \quad | \\ C_2H_5 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CBr \cdot C_6H_5 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N \text{-----} N \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ C_2H_5 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CBr \cdot C_6H_4Br \end{array}$  B. Aus dem Perbromid des 2-Brom-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolins (s. o.) beim Behandeln mit siedendem Alkohol (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge die Verbindung  $C_{16}H_{15}ON_3BrS_2$  (s. u.). Bei der Einw. von Benzylamin erhält man die Verbindung  $C_{21}H_{16}N_3BrS$  (s. o.).

Verbindung  $C_{16}H_{15}ON_3BrS_2$ , vielleicht  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -[x-brom-benzoyl]-dithiocarbazinsäureäthylester oder  $\omega$ -[x-Brom-phenyl]- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäureäthylester  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4Br) \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$  oder  $C_6H_5Br \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

**2 - Jod - 5 - methylmercapto - 2.3 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazolin**  $C_{15}H_{13}N_3IS_2 =$   
 $\begin{array}{c} N \text{-----} N \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CI \cdot C_6H_5 \end{array}$  B. Das Perjodid (s. u.) entsteht aus 5-Methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin bei der Einw. von 2 Mol Jod in Alkohol + Äther (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 223). Aus 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4625) bei der Einw. von Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (B., K., SCH.). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 188° (Zers.) (B., K., SCH.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (B., K., SCH.). — Zerfällt beim Schmelzen oder Erhitzen im Vakuum auf 180—190° wieder in Methyljodid und 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (B., K., SCH.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 307) (B., K., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100°  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester und 3-Methylmercapto-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Bd. XXVI, S. 113) (B., K., SCH.). Beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol erhält man 6-Thion-2.3-diphenyl-1.2.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin (Bd. XXVI, S. 436) (B., K., SCH.). Bei der Einw. von kalter Natriummethylat-Lösung erhält man 2-Methoxy-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 617) (B., K., SCH.). Beim Behandeln mit Methylamin in verd. Alkohol entsteht 4-Methyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4671) (B., OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2332). Gibt bei der Einw. von Anilin das Jodäthylat des 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolins (Syst. No. 4671) (B., K., SCH.). Bei der Einw. von 2 Mol Phenylhydrazin in kaltem Alkohol erhält man  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -[phenylhydrazono-benzyl]-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 307) (B., K., SCH.). — Perjodid  $C_{15}H_{13}N_3IS_2 + 2I$ . Braune Nadeln (aus Chloroform). F: 121° (B., K., SCH.).

**2 - Jod - 5 - Äthylmercapto - 2.3 - diphenyl - 1.3.4 - thiodiazolin**  $C_{16}H_{15}N_2IS_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot Cl \cdot C_6H_5 \end{array}$$
*B.* Das Perjodid entsteht bei der Einw. von äther. Jod-Lösung auf 5-Äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin in Alkohol (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 241). Bei der Einw. von Kaliumjodid auf 2-Brom-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin in verd. Alkohol (B., Sp.). Aus 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4625) bei der Einw. von Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (B., Sp.). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 193—194° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform mit gelbroter Farbe, ziemlich leicht in warmem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge, Wasser oder Alkohol  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbaminsäure-äthylester (Bd. XV, S. 307). — Perjodid. Rotbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 141°.

**3-p-Tolyl-2-jod-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{16}H_{15}N_2IS_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot Cl \cdot C_6H_5 \end{array}$$
*B.* Aus 3-p-Tolyl-2-phenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4625) beim Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol unter Druck (BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] 67, 259). — Goldgelbe Blättchen. F: 188°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

**4. 5-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin**  $C_9H_{10}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} HN-C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot N \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c} N=C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot NH \end{array}$$

**5-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Äthyliden-anisamidoxim**  
 $C_{10}H_{12}O_2N_2 =$ 

$$\begin{array}{c} HN-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot N \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c} N=C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot NH \end{array}$$
*B.* Aus Anisamidoxim (Bd. X, S. 172) und der äquimolekularen Menge Acetaldehyd beim Stehenlassen in Wasser (MILLER, *B.* 22, 2794). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

#### 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ .

##### 1. Oxy-Verbindungen $C_8H_8O_2N_2$ .

**1. 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_8O_2N_2 =$ 

$$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ HO \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(5), S. 644.

**5-Äthoxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$ 

$$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$$
Zur Konstitution vgl. JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 363. — *P.* Aus dem Silbersalz des 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazols (S. 644) bei Einw. von Äthyljodid (FALCK, *B.* 19, 1483; J., M.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 35—36° (F.), 36° (J., M.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; unlöslich in Alkalilauge und Säuren (F.).

**5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_8ON_2S =$ 

$$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ HS \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolthion-(5), S. 645.

**5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_8H_8N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ HS \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot N \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5), S. 645.

**5-Äthylmercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_{10}H_{10}N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot N \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) beim Behandeln mit Äthyljodid und Natrium-äthylat-Lösung (CRAYEN, *B.* 24, 389; vgl. TIEMANN, *B.* 24, 374). — Krystalle (aus verd. Alkohol). — F: 49° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser (C.).

**5-Benzylmercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_{15}H_{15}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) (S. 645) und Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (CRAYEN, *B.* 24, 390; vgl. TIEMANN, *B.* 24, 374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79° (C.).

**Bis-[3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-disulfid**  $C_{15}H_{10}N_4S_4 = \left[ \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ - \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array} \right]_2$   
*B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromschwefelsäure oder Kaliumpermanganat-Lösung (CRAYEN, *B.* 24, 389). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) zurück.

**2. 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_5O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

**3-Äthoxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
*B.* Aus Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 370). — Prismen (aus Alkohol). F: 47–48°. Sehr leicht löslich in Ligroin, Benzol und Äther.

**3. 4-Oxy-3-phenyl-1.2.5-oxdiazol, 4-Oxy-3-phenyl-furazan**  $C_8H_5O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.5-oxdiazolon-(4), S. 646.

**4-Oxy-3-phenyl-furazan-oxyd**  $C_8H_5O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$$
Vgl. 3-Phenyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-oxyd, S. 646.

**4-Methoxy-3-phenyl-furazan-oxyd, Methoxy-phenyl-furoxan**  $C_8H_5O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$$
*B.* Neben anderen Produkten aus Zimt-aldehyd in Eisessig bei Einw. nitroser Gase unter Kühlung und nachfolgendem Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge (WIELAND, *A.* 328, 243, 254). — Tafeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 69°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

**4-Äthoxy-3-phenyl-furazan-oxyd, Äthoxy-phenyl-furoxan**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$$
*B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. nitroser Gase auf Zimt-aldehyd in Eisessig unter Kühlung und nachfolgendem Behandeln mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge (WIELAND, *A.* 328, 195, 243, 253). Entsteht auch aus Nitro-phenyl-furoxan (S. 575) beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge (W., *A.* 328, 253). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 83°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, Säuren und Alkalilauge. Spaltet bei energischer Reduktion Ammoniak ab.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_8H_5O_2N_2$ .

**1. 5-Oxy-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_5O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolon-(5), S. 649.

**5-Mercapto-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_5ON_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolthion-(5), S. 649.

**5-Mercapto-3-p-tolyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_8H_5N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$$
ist desmotrop mit 3-p-Tolyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5), S. 649.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

**5-Äthylmercapto-3-p-tolyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_{11}H_{13}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-CH_3 \\ | \\ C_2H_5-S-C-S-N \end{array}$$
*B.* Aus 3-p-Tolyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) beim Kochen mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (CRAYEN, *B.* 24, 392; vgl. TIEMANN, *B.* 24, 374). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 37° (C.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol (C.).

**Bis-[3-p-tolyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-disulfid**  $C_{12}H_{14}N_4S_4 =$   

$$\left[ \begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-CH_3 \\ | \\ -S-C-S-N \end{array} \right]_2$$
*B.* Aus 3-p-Tolyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) bei Einw. stickoxyd-freier Salpetersäure (CRAYEN, *B.* 24, 392; vgl. TIEMANN, *B.* 24, 374). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 169° (C.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser, löslich in heißem Benzol (C.).

**2. 5-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Oxy-O.N-äthenyl-benz-amidoxim**  $C_9H_9O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-OH \\ | \\ CH_3-C-O-N \end{array}$$
*B.* Aus Salicylsäure-amidoxim beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SPILKEB, *B.* 22, 2781). Aus Salicylsäure-[amidoximacetat] beim Erhitzen auf 125° oder beim Behandeln mit Wasserdampf (Sp.). Aus 5-Methyl-3-[2-acetoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (s. u.) beim Behandeln mit Alkalilauge (Sp.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, etwas löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt mit Ferrichlorid in verd. Alkohol eine intensiv blauviolette Färbung. — Kupfersalz. Grünlichgelb. Schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol.

**5-Methyl-3-[2-acetoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Acetoxy-O.N-äthenyl-benz-amidoxim**  $C_{11}H_{13}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-O-CO-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-O-N \end{array}$$
*B.* Aus dem Natriumsalz des Salicylsäure-amidoxims bei Einw. von Acetylchlorid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser (SPILKEB, *B.* 22, 2783). Aus 5-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Acetylchlorid in Äther (Sp., *B.* 22, 2784). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, schwer in Wasser.

**3. 5-Methyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Oxy-O.N-äthenyl-benz-amidoxim**  $C_9H_9O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-OH \\ | \\ CH_3-C-O-N \end{array}$$
*B.* Aus 3-Oxy-benzamidoxim bei kurzem Kochen mit einem geringen Überschuß von Essigsäureanhydrid (CLEMM, *B.* 24, 833). Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzamidoximacetat über den Schmelzpunkt (CL.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 117°. Ist sublimierbar. Löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

**4. 5-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 4-Oxy-O.N-äthenyl-benz-amidoxim**  $C_9H_9O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-OH \\ | \\ CH_3-C-O-N \end{array}$$
*B.* Aus 4-Oxy-benzamidoxim bei kurzem Kochen mit einem geringen Überschuß von Essigsäureanhydrid (KROWE, *B.* 24, 838). Beim Erhitzen von 4-Oxy-benzamidoximacetat mit Wasser im Rohr auf 100° (K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und heißem Wasser. Kaum löslich in Säuren, leicht in Alkalilauge.

**5-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-anisamidoxim**  $C_{10}H_{11}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} N \\ | \\ N-C_6H_4-O-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-O-N \end{array}$$
*B.* Aus Anisamidoxim beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (MILLER, *B.* 22, 2793). Aus O-Acetyl-anisamidoxim beim Erhitzen für sich oder mit Wasser (M.). — Nadeln. F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

**5. 3-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-furan**  $C_9H_9O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} HO-C_6H_4-C-C-CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N-O-N \end{array}$$

**3-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-furan, „Diisonitrosoanetholanhydrid“**  $C_{10}H_{11}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3-O-C_6H_4-C-C-CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N-O-N \end{array}$$
*B.* Aus α-Diisonitrosoanethol-diacetat (Bd. VIII,



**3-Methyl-4-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-furasan**  $C_{10}H_8O_4N_2 =$   
 $(CH_3 \cdot O)(O_2N)C_6H_3 \cdot \overset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{C - C \cdot CH_3}}$ . B. Aus 3-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-furasan (S. 609)

beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) (BOERIS, G. 23 II, 187). — Krystalle (aus Essigester). Monoklin prismatisch (B., Z. Kr. 31, 414; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 571, 600). F: 98—99° (B., G. 23 II, 187). Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol (B., G. 23 II, 187).

**3-Methyl-4-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-furasan-oxyd, Methyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-furoxan**  $C_{10}H_8O_4N_2 =$   
 $(CH_3 \cdot O)(O_2N)C_6H_3 \cdot \overset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{C - C \cdot CH_3}}$  oder  
 $(CH_3 \cdot O)(O_2N)C_6H_3 \cdot \overset{O \cdot \text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\underset{O \cdot \text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{C - C \cdot CH_3}}$ . B. Aus Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan beim Be-

handeln mit Salpetersäure (D: 1,45) (BOERIS, G. 23 II, 175). — Nadeln (aus Alkohol) oder Krystalle (aus Essigester und Aceton). Monoklin prismatisch (B., Z. Kr. 31, 410; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 571, 602). F: 88—89° (B., G. 23 II, 175).

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2N_2$ .

**1. 4-Oxy-4-methyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazin**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   
 $\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus  $\beta$ -Benzaldoxim-hydrochlorid beim Behandeln mit Isonitrosoaceton in Methanol und Kochen des entstandenen Hydrochlorids mit Wasser (DIELS, SASSÉ, B. 40, 4056). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220—225°. Schwer löslich in siedendem Wasser, siedendem Methanol und Pyridin, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Mineralsäuren, Alkalilauge und Ammoniak. —  $C_{10}H_{10}O_2N_2 + \text{HCl}$ . Krystalle (aus Methylalkohol + Äther oder aus Methyläthylketon). F: 137—138°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Methyläthylketon, schwer in Benzol und Essigester, unlöslich in Petroläther. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

**Monohydroxymethylat des 4-Methoxy-4-methyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazins**  $C_{12}H_{12}O_3N_2 = [(CH_3 \cdot O)(CH_2)(C_6H_5)C_2HON_2](CH_2)(OH)$ . — Perjodid  $C_{12}H_{12}O_3N_2 \cdot I + 2I$ . B. Aus 4-Oxy-4-methyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazin (s. o.) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (DIELS, SASSÉ, B. 40, 4057). Dunkelbraune Krystalle (aus Methanol). F: 108° bis 109°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Aceton.

**2. 5-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol,  $\alpha$ -Oxy-O-N-äthenylphenacetamidoxim**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   
 $\text{N} - \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus inakt. Mandelsäure-[amidoximacetat] (Bd. X, S. 208) beim Erwärmen mit viel Wasser auf dem Wasserbad (GROSS, B. 18, 1076). Aus 5-Methyl-3-[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. Destilliert unzersetzt. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

**5-Methyl-3-[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol,  $\alpha$ -Acetoxy-O-N-äthenylphenacetamidoxim**  $C_{12}H_{12}O_3N_2 =$   
 $\text{N} - \text{C} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus inakt. Mandelsäure-amidoxim (Bd. X, S. 208) beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (GROSS, B. 18, 1077). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 5-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol.

**3. 5-Methyl-3-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 4-Oxy-3-methyl-O-N-äthenyl-benzamidoxim**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   
 $\text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 4-Oxy-3-methyl-benzamidoxim (Bd. X, S. 226) beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (PASCHER, B. 24, 3675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 563.



4. 5-Methyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 6-Oxy-3-methyl-O-N-äthenyl-benzamidoxim  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Aus 6-Oxy-3-methyl-benzamidoximacetat (Bd. X, S. 231) beim Erhitzen mit Wasser im Rohr (GOLDBECK, B. 24, 3665), besser aus 6-Oxy-3-methyl-benzamidoxim beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (G.). — Prismen (aus Äther). F: 45°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine blaue Färbung, mit Kupfersulfat einen rotbraunen Niederschlag.

5. 3-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-furan  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

Salpetersäureester des 3-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-furan-oxys, Salpetersäureester des [β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-furoxans  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$$

B. Aus Styryl-glyoxim (Bd. VII, S. 699) bei Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in absol. Äther unter Kühlung (MILLS, Chem. N. 88, 227; HARRIES, A. 330, 249). — Leicht zersetzbare Nadeln (aus Methanol). F: 101–102° (M.; H.). Löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther (H.). Unlöslich in verd. Natronlauge (M.; H.). — Liefert beim Erhitzen in Benzol oder Eisessig Styryl-glyoxal-ketoxim (Bd. VII, S. 699) (M.; H.).

4. 4-Oxy-3.4-dimethyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazin  $C_{11}H_{11}O_2N_2 =$

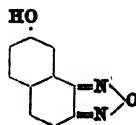
$$\text{HO} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N} \\ \text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{---} \text{O}.$$

B. Das Hydrochlorid entsteht aus Diacetylmonoxim beim allmählichen Erwärmen mit Benzaldehyd und Hydroxylaminhydrochlorid auf ca. 180° (DIELS, VAN DER LEEDEN, B. 38, 3367) oder beim Behandeln mit β-Benzaldoxim-hydrochlorid in Methanol (D., v. D. L., B. 38, 3371). — Krystalle (aus Methanol); F: 220° (Zers.). Nadeln mit  $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (aus Eisessig), die den Eisessig zwischen 100° und 200° abgeben und dann bei 218° (Zers.) schmelzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Verbrennt mit roter rauchender Salpetersäure unter heller Lichterscheinung. Wird durch konz. Salpetersäure unter Bildung von Benzoesäure gespalten. Wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 180° fast unverändert zurückgewonnen. Liefert mit Methyljodid bei 100° neben hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 151° und einer bei 116° schmelzenden Verbindung das nachstehende Jodmethylat-perjodid. —  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Aceton). F: 146°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

4-Methoxy-3.4-dimethyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazin-monohydroxymethylat  $C_{12}H_{13}O_3N_2 = [(\text{CH}_3 \cdot \text{O})(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{ON}_2](\text{CH}_2)(\text{OH})$ . — Perjodid  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{I} + 2\text{I}$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Oxy-3.4-dimethyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (DIELS, VAN DER LEEDEN, B. 38, 3370). Braunrote Nadeln (aus Methanol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Jodabscheidung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Spaltet mit Alkalilauge Methylamin ab.

## 5. Monooxy-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_2\text{N}_2$ .

7'-Oxy-[naphtho-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>a</sup>, 7'-Oxy-[naphtho-1'2':3.4-furazan]<sup>a</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim mit konz. Kalilauge und Zersetzen des entstandenen Salzes mit Salzsäure (NIETZKI, KNAPP, B. 30, 1120). Durch Verseifung des Acetyl-Derivats (S. 613) (N., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213–214°.



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.

<sup>2)</sup> Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

**7'-Acetoxy-[naphtho-1'2':3.4-furasan]**  $C_{11}H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} O$ . *B.* Beim Erwärmen von 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, KNAPP, *B.* 30, 1120). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 137°.

**x.x.x - Trinitro - 7' - oxy - [naphtho - 1'2':3.4 - furasan]**  $C_{10}H_3O_5N_5 = (O_2N)_3(HO)C_{10}H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} O$ . *B.* Beim Behandeln von 7'-Acetoxy-[naphtho-1'2':3.4-furasan] (*s. o.*) mit rauchender Salpetersäure (*D.*: 1,48), zunächst unter Kühlung, zuletzt bei 80° (NIETZKI, KNAPP, *B.* 30, 1122). — Orangefarbene, toluolhaltige Nadeln (aus Toluol). Verwittert beim Trocknen. Löslich in Alkaliläugen. — Bariumsalz. Krystalle. Schwer löslich.

## 6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ .

**3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Salicylal-benzamidoxim**  $C_{14}H_{11}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$ . *B.*

Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Benzamidoxim und Salicylaldehyd (ZIMMER, *B.* 22, 3146). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser. Löslich in Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung 3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (*S.* 614). — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine rotbraune bis violette Färbung.

## 7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2N_2$ .

**1. 5-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Oxy-O.N-benzenyl-benzamidoxim**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Ist vielleicht identisch mit 3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (*S.* 614) (vgl. ZIMMER, *B.* 22, 3147). — *B.* Beim Erhitzen von Salicylbenzamidoximbenzoesäure auf 180° (SPILKER, *B.* 22, 2781). Bei anhaltendem Einleiten eines Dampfstromes in eine Suspension von Salicylbenzamidoximbenzoesäure in 20%iger Chlorcalcium-Lösung (*Sp.*) — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 128°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in Alkaliläugen und Soda-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine intensiv violette Färbung.

**5-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Methoxy-O.N-benzenyl-benzamidoxim**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-benzamidoxim mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid (MILLER, *B.* 22, 2801). — *F.*: 117°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**5-Phenyl-3-[2-benzoyloxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Benzoyloxy-O.N-benzenyl-benzamidoxim**  $C_{21}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . *B.* Aus O.O'-Di-benzoyl-salicylbenzamidoxim beim Erhitzen auf 150° oder beim Kochen mit Wasser (SPILKER, *B.* 22, 2783). Aus 5-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol und Benzoylchlorid in Natriumäthylat-Lösung in der Kälte (*Sp.*) — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 120°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und kalter Alkalilauge. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge 5-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol und Benzoesäure.

**2. 5-Phenyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Oxy-O.N-benzenyl-benzamidoxim**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . *B.* Aus 3-Benzoyloxy-benzamidoximbenzoesäure beim Erhitzen mit Wasser (CLEMM, *B.* 24, 830). Beim Behandeln von 5-Phenyl-3-[3-amino-phenyl]-1.2.4-oxdiazol mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und Erwärmen

der Diazoniumsalz-Lösung (SCHÖPFF, B. 18, 2475). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), farblose Blättchen (aus Chloroform). F: 163° (C.; SCH.). Bei vorsichtigem Erhitzen unzerstört sublimierbar (SCH.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin (C.; SCH.). Leicht löslich in Alkalien (SCH.).

**5-Phenyl-3-[3-äthoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Äthoxy-O.N-benzanyl-benzamidoxim**  $C_{18}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von 5-Phenyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (SCHÖPFF, B. 18, 2476). — Krystallmasse (aus verd. Alkohol). F: 71°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin. Unlöslich in Alkalilaugen.

**5-Phenyl-3-[3-benzoyloxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Benzoyloxy-O.N-benzanyl-benzamidoxim**  $C_{21}H_{14}O_3N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Aus 5-Phenyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (CLEMM, B. 24, 831). — Nadelchen (aus Äther). F: 146°. Löslich in Alkohol und warmem Äther, schwer löslich in Benzol und kaltem Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

**3. 5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 4-Oxy-O.N-benzanyl-benzamidoxim**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot OH \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von 4-Oxy-benzamidoximbenzoat oder 4-Benzoyloxy-benzamidoximbenzoat mit Kalilauge (KRONZ, B. 24, 836, 837). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalilaugen.

**5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzanyl-anisamidoxim**  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Aus O-Benzoyl-anisamidoxim beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser oder beim Auflösen in konz. Schwefelsäure (MILLER, B. 22, 2795). Beim Erhitzen von Anisamidoxim mit Benzoylchlorid (M.). — Blättchen. F: 102,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

**5-Phenyl-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 4-Benzoyloxy-O.N-benzanyl-benzamidoxim**  $C_{21}H_{14}O_3N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln von 5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol mit Benzoylchlorid und Kalilauge (KRONZ, B. 24, 837). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

**4. 3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Salicyl-benzamidoxim**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ HO \cdot C_6H_4 \end{matrix}$ . Ist vielleicht identisch mit 5-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (S. 613) (vgl. ZIMMER, B. 22, 3147). — B. Bei der Oxydation von 3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin mit Permanganat in essigsaurer Lösung (Z.). — Zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie 5-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol.

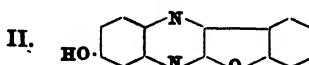
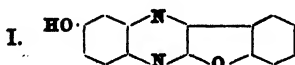
## 2. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2N_2$ .

**1. 5-Phenyl-3-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 3-Oxy-3-methyl-O.N-benzanyl-benzamidoxim**  $C_{18}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot (OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Bei gelindem Kochen von 2-Benzoyloxy-3-methyl-benzamidoximbenzoat (Bd. X, S. 224) mit Kalilauge (PASCHEN, B. 24, 3671). — Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

**2. 5-Phenyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 6-Oxy-3-methyl-O.N-benzanyl-benzamidoxim**  $C_{18}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot (OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-benzamidoximbenzoat (Bd. X, S. 231) mit Wasser im Rohr auf 100° (GOLDBECK, B. 24, 3663). — Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilaugen. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

# 8. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ .

1. 6(oder 7)-Oxy-[cumarono-2'.3':2.3-chinoxalin]<sup>1)</sup>  $C_{14}H_8O_2N_2$ , Formel I oder II.



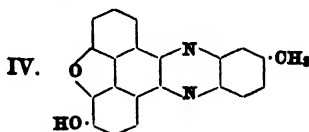
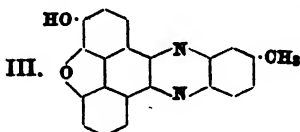
6(oder 7)-Äthoxy-[cumarono-2'.3':2.3-chinoxalin]  $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot ON_2$ . B. Beim Behandeln von 6(oder 7)-Äthoxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (Bd. XXV, S. 506) mit Natriumnitrit und Salzsäure in alkoholisch-wässriger Lösung (MARCHELEWSKI, SOSNOWSKI, B. 34, 2297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluorescieren bläulich.

2. 4-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-3-styryl-1.2.5-oxdiazol, 4-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-3-styryl-furazan  $C_{18}H_{16}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf ζ-Oxy-γ,δ-dioxo-α,ζ-diphenyl-α-hexylen (SCHMIDT, B. 28, 1211). — F: 132°.

# 9. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ .

3'(oder 6')-Oxy-4'.5'-oxido-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]<sup>1)</sup>  $C_{21}H_{12}O_2N_2$ , Formel III oder IV. B. Beim Kochen von Morphenolchinon (Bd. XVIII, S. 137) mit asym. o-Toluyldiamin in Eisessig (VONGERICHTEN, B. 33, 357). — Gelbe Nadeln.



3'(oder 6')-Acetoxy-4'.5'-oxido-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]  $C_{23}H_{14}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3)C_{21}H_{12}ON_2$ . B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid (VONGERICHTEN, B. 33, 357). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Beginnt bei 227° unter Dunkelfärbung zu erweichen und schmilzt bei 231—232°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Methanol. Färbt sich beim Übergießen mit konz. Salzsäure zinnoberrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv blau und wird beim Verdünnen zuerst violett, dann rot. Löst sich allmählich in siedender Natronlauge, schneller in methylalkoholischer Natronlauge mit rotgelber Farbe.

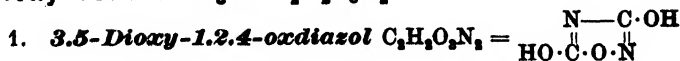
α-Brom-3'(oder 6')-acetoxy-4'.5'-oxido-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]  $C_{23}H_{13}O_4N_2Br = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3)C_{21}H_{11}ON_2Br$ . B. Man oxydiert Brommorpholchinonacetat (Bd. XVII, S. 136) mit Chromessigsäure, führt das entstandene acetylierte Brommorpholchinon durch Behandlung mit heißer Natriumdisulfit-Lösung und Versetzen der filtrierten Lösung mit Schwefelsäure in Brommorpholchinon über und kocht dieses mit asym. o-Toluyldiamin in Eisessig (VONGERICHTEN, B. 33, 1856). — Gelbe, krystallinische Masse. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen carminrot. Löst sich in Natronlauge mit bräunlichgelber Farbe.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

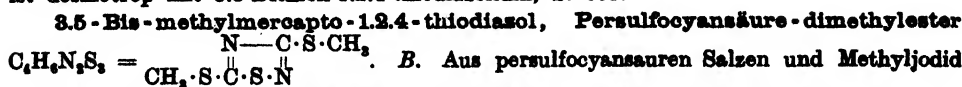
## B. Dioxy-Verbindungen.

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ .

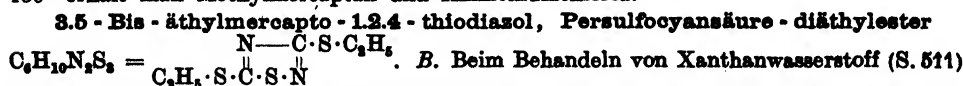
#### Dioxy-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$ .



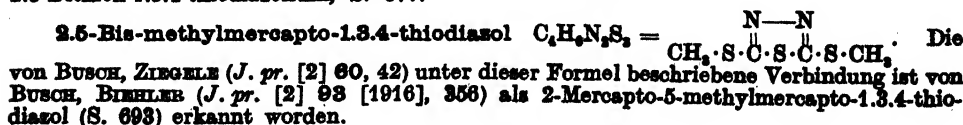
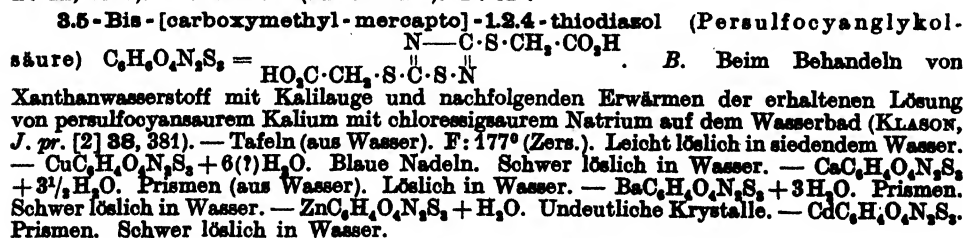
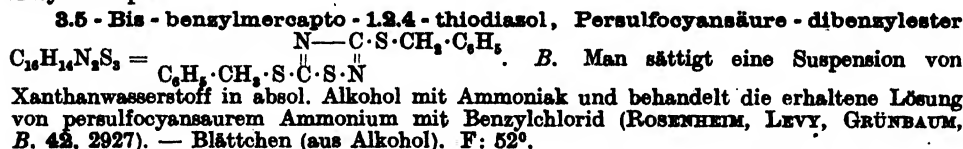
ist desmotrop mit 3.5-Dithion-1.2.4-thiodiazolidin, S. 665.



in Alkohol (HANTZSCH, WOLFFKAMP, A. 381, 292). — Farblose Prismen von mercaptanartigem Geruch (aus verd. Alkohol). F: 42°. Kp: 279° (unkorr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° erhält man Methylmercaptan und Ammoniumchlorid.



mit Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen der entstandenen Lösung von persulfocycansäurem Kalium mit Äthyljodid und Alkohol auf dem Wasserbad (KLASON, J. pr. [2] 38, 379). — Stark lichtbrechendes Öl. Im Vakuum destillierbar. D<sub>4</sub>: 1,2544. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure und fällt beim Verdünnen unverändert aus. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr unter Bildung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylmercaptan und Äthylpolysulfiden. Beständig gegen Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf ca. 200°. Beim Behandeln mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung entstehen persulfocycansäures Kalium und Äthylmercaptan.



2.5-Bis-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_{16}H_{14}N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Beim Kochen des Dikaliumsalzes des 2.5-Dimercapto-1.3.4-thiodiazols mit Benzylchlorid in Alkohol (BUSCH, B. 27, 2520). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2.5-Bis-benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_{18}H_{10}O_2N_2S_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus dem Dikaliumsalz des 2.5-Dimercapto-1.3.4-thiodiazols und Benzoylchlorid in Alkohol (BUSCH, B. 27, 2519). — Nadeln. F: 184—185°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird schon beim Kochen mit Alkohol oder Essigester zersetzt.

Bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid  $C_{18}H_{14}N_4S_4 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} - \end{array}$$
 B. Beim Erwärmen des Dikaliumsalzes des Bis-[5-mercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfids (S. 694) mit Benzylchlorid in Alkohol (BUSCH, ZIEGELE, J. pr. [2] 60, 45). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak 2-Mercapto-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol (S. 693).

2. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-8}O_3N_2$ .2.5-Dioxy-2-phenyl-4'-1.3.4-oxdiazolin  $C_9H_8O_3N_2 =$ 

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 2-Methoxy-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{18}H_{16}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 606) und überschüssiger Natriummethylat-Lösung (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 225). — Kristalle (aus verd. Alkohol). F: 82°. — Gibt bei der Einw. von alkoh. Salzsäure 2-Chlor-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin.

2-Äthoxy-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{17}H_{14}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin und überschüssiger Natriumäthylat-Lösung (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 224). — Blätter (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol und Petroläther. — Beim Behandeln der äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure entsteht 2-Chlor-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin.

3-p-Tolyl-2-methoxy-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{17}H_{18}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von 2-Jod-5-methylmercapto-3-p-tolyl-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin mit Natriummethylat-Lösung (BUSCH, BLUME, J. pr. [2] 67, 260). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

3-p-Tolyl-2-äthoxy-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{19}H_{20}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, BLUME, J. pr. [2] 67, 260). — Nadeln. F: 83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser.

3. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ .

3-Methyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-furan  $C_9H_8O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{O} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

3-Methyl-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furan  $C_{11}H_{12}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Bei gelindem Kochen von Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furan (S. 618) mit Zinn und konz. Salzsäure (MALAGNINI, G. 24 II, 12). Entsteht auch beim

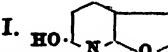
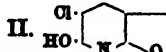
Kochen von  $\alpha$ -Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim-diacetat (Bd. VIII, S. 403) mit verd. Kalilauge (M.). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit amethystroter Farbe.

**3-Methyl-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furan-oxyl, Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furozan**, „Diisonitrosomethylisoeugenolperoxyd“  $C_{11}H_{11}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot O \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  oder  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ . B. Beim Eintropfen einer konz. Lösung von Kaliumnitrit in eine Lösung von Isoeugenolmethyläther in Eisessig und nachfolgenden Aufbewahren (MALAGNINI, G. 24 II, 7; vgl. ANGELI, B. 24, 3996; G. 22 II, 337). Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim (Bd. VIII, S. 403) bei der Oxydation mit Kaliumferriocyanid in alkal. Lösung (M.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (M.; A.). Unlöslich in Kalilauge (M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und siedender konzentrierter Salzsäure 3-Methyl-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furan (M.). Beim Behandeln mit Zinkstaub in Alkohol und Eisessig entsteht  $\alpha$ -Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim (M.). Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge erhält man 4-Hydroxylamino-3-[3.4-dimethoxy-phenyl]-isoxazol (S. 451) (M.), das von PONZIO, TORRES, G. 59 [1929], 463 als 5-Oxy-4-imino-3-[3.4-dimethoxy-phenyl]-isoxazolin aufgefaßt wird. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die rasch in Braun übergeht; beim Verdünnen mit Wasser fällt Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furozan unverändert aus (M.).

**3-Methyl-4-[x-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-furan-oxyl, Methyl-[x-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-furozan**  $C_{11}H_{11}O_4N_2Br = (CH_3 \cdot O)_2BrC_6H_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot O \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  oder  $(CH_3 \cdot O)_2BrC_6H_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furozan mit Brom in Eisessig auf 70° (MALAGNINI, G. 24 II, 9). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (BOERIS, Z. Kr. 44, 650; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 605). F: ca. 133° (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Kaliumdichromat-Lösung erst in Rot, dann in Braun übergeht (M.).

**3-Methyl-4-[x-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-furan-oxyl, Methyl-[x-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-furozan**  $C_{11}H_{11}O_4N_3 = (CH_3 \cdot O)_2(O_2N)C_6H_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot O \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  oder  $(CH_3 \cdot O)_2(O_2N)C_6H_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furozan und Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung (MALAGNINI, G. 24 II, 8). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 189°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

#### 4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ .

**6.6'-Dioxy-2.2'-oxido-dipyridyl-(3.3')**  $C_{10}H_2O_3N_2$ , Formel I. I.  II. 

**5.5'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.2'-oxido-dipyridyl-(3.3')**  $C_{10}H_2O_3N_2Cl_2$ , Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht die Formel II zukommt, s. Bd. XXII, S. 257.

#### 5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N_2$ .

**Dioxy-Verbindungen  $C_{14}H_{10}O_3N_2$ .**

**1. 3.5-Bis-[4-oxo-phenyl]-1.2.4-oxdiazol**  $C_{14}H_{10}O_3N_2 =$   
 $N \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot OH$   
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot N$

**3.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Aniseryl-anisamidoxim**  
 $C_{20}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot N$ . B. Neben Anisaldoximperoxyd (S. 107) beim Behandeln von  $\alpha$ -Anisaldoxim mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung (PONZIO,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.

Burr, C. 1906 II, 233; G. 36 II, 342). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig), die sich bald gelblich färben. F: 175—176°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in warmem Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

2. **3,4-Bis-[4-oxy-phenyl]-1,2,5-oxdiazol**, **3,4-Bis-[4-oxy-phenyl]-furan**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \quad \quad | \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$$

**3,4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-furan-oxyd**, **Bis-[4-methoxy-phenyl]-furoxan**  $C_{14}H_{14}O_4N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$$

B. Bei der Oxydation von  $\beta$ -Anisildioxim (Bd. VIII, S. 429) mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung (Ponzo, R. A. L. [5] 15 II, 126; G. 36 II, 596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

3. **2,5-Bis-[4-oxy-phenyl]-1,3,4-oxdiazol**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$$

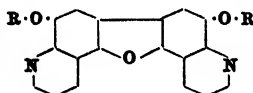
**2,5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1,3,4-oxdiazol**  $C_{14}H_{14}O_4N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

B. Aus Bis-[4-methoxy-benzoyl]-hydrazin beim Erhitzen für sich auf 260°, mit Phosphorpentachlorid auf ca. 135° oder mit Thionylchlorid unter Rückfluß (Stollé, BAMBACH, J. pr. [2] 74, 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. —  $C_{14}H_{14}O_4N_2 + \text{AgNO}_3$ . Farblose Masse (aus Alkohol). F: 233°. Wird am Licht violett.

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ .

**8,8'-Dioxy-5,5'-oxido-dichinolyl-(6,6')**, **3,6-Dioxy-[dipyridino-3',2':1,2;2'',3'':7,8-diphenylenoxyd]<sup>1)</sup>**, **8',8'-Dioxy-[dichinolino-5',6':2,3;6'',5'':4,5-furan]<sup>2)</sup>**  $C_{18}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H).



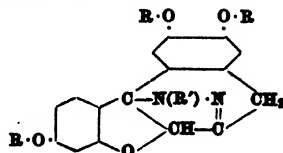
**8,8'-Dikthoxy-5,5'-oxido-dichinolyl-(6,6')**  $C_{22}H_{14}O_4N_2$ , s. obenstehende Formel (R =  $C_2H_5$ ). B. Man erhitzt 2,5,2',5'-Tetraäthoxy-benzidin-dihydrochlorid mit o-Nitrophenol in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure auf 120—125°, trägt Glycerin ein und erhitzt dann auf 140—150° (Colson, C. r. 107, 1004; 108, 677; Bl. [3] 1, 169). — Nadeln (aus Äther). F: 71,5°. Löslich in ca. 10 Tln. Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser eine Verbindung  $C_{22}H_{14}O_4N_2Br_2$  (?) [F: ca. 130° (Zers.); löslich in Alkohol; unlöslich in Säuren]. — Gibt mit konz. Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung. —  $C_{22}H_{14}O_4N_2 + 2\text{HCl}$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $C_{22}H_{14}O_4N_2 + 2\text{SnCl}_4$ . Gelbe Nadeln. F: 135°. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $C_{22}H_{14}O_4N_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe Krystalle. Löslich in 50 Tln. siedendem Wasser.

## C. Trioxy-Verbindungen.

### 1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ .

**Verbindung  $C_{18}H_{12}O_4N_2$** , s. nebenstehende Formel (R u. R' = H).

**Verbindung  $C_{22}H_{16}O_4N_2$** , s. nebenstehende Formel (R =  $\text{CH}_3$ ; R' =  $C_2H_5$ ). Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XVIII, S. 226.



<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



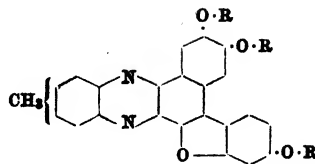
## 2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4N_2$ .

4'.5'.6''-Trioxy-6(oder 7)-methyl-[(benzo-1'.2':

1.2)-(cumarono-3''.2'':3.4)-phenazin]<sup>1)</sup>

$C_{23}H_{14}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

4'.5'.6''-Trimethoxy-6(oder 7)-methyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(cumarono-3''.2'':3.4)-phenazin]<sup>1)</sup> („Trimethoxy- $\alpha$ -brasotoluchinoxalin“)  $C_{25}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). B. Beim Kochen von Trimethoxy- $\alpha$ -brasanchinon (Bd. XVIII, S. 229) mit 3.4-Diamino-toluol und Natriumacetat in Eisessig (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 95, 395). — Orangebraune Nadeln (aus Eisessig). F: 257°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Die gelbe Lösung in Benzol fluoresciert grün. — Gibt mit konz. Salzsäure eine rote Färbung. Die blaue Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser rot und gibt dann einen braunen Niederschlag.

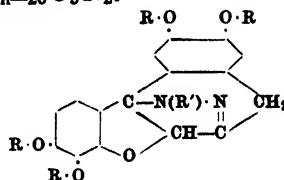


## D. Tetraoxy-Verbindungen.

### 1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5N_2$ .

Verbindung  $C_{26}H_{12}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R$  u.  $R' = H$ ).

Verbindung  $C_{28}H_{14}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ;  $R' = C_6H_5$ ). Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XVIII, S. 252.



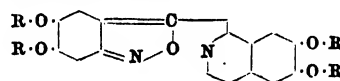
### 2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5N_2$ .

5.6-Dioxy-3-[6.7-dioxy-isochinolyl-(1)]-

$\beta$ . $\gamma$ -benzisoxazol, 5.6-Dioxy-3-[6.7-dioxy-

isochinolyl-(1)]-anthranil  $C_{18}H_{10}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolyl-(1)]- $\beta$ . $\gamma$ -benzisoxazol, 5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolyl-(1)]-anthranil, „Anthranilopapaverin“  $C_{20}H_{16}O_5N_2$ , s. obenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). B. Neben Aminopapaveraldin beim Erwärmen von Nitropapaveraldin (Bd. XXI, S. 636) mit Zinnchlorür und alkoholisch-wässriger Salzsäure (PSCHORR, *B.* 37, 1937). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). Sintert bei 235°. F: 244—245° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, sehr schwer in Aceton, Essigester und Methanol, unlöslich in Wasser und Äther. 1 Tl. löst sich in ca. 1000 Tln. heißem Alkohol.



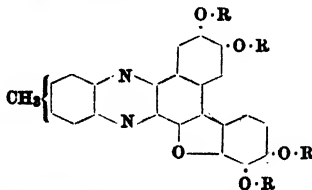
### 3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_5N_2$ .

4'.5'.6''.7''-Tetraoxy-6(oder 7)-methyl-[(benzo-

1'.2':1.2)-(cumarono-3''.2'':3.4)-phenazin]<sup>1)</sup>

$C_{23}H_{14}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

4'.5'.6''.7''-Tetramethoxy-6(oder 7)-methyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(cumarono-3''.2'':3.4)-phenazin]<sup>1)</sup> („Tetramethoxy- $\alpha$ -brasotoluchinoxalin“)  $C_{27}H_{20}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). B. Beim Behandeln von Tetramethoxy- $\alpha$ -brasanchinon (Bd. XVIII, S. 253) mit salzsaurem 3.4-Diamino-toluol und Natriumacetat in Essigsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 95, 399). — Kaffeebraune Nadeln (aus Toluol). Sintert bei 205—210°. Löslich in siedendem Toluol mit brauner Farbe. Die verd. Lösung in Toluol fluoresciert intensiv grün. — Die blaue Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser rosa.



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

### III. Oxo-Verbindungen.

#### A. Monooxo-Verbindungen.

##### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$ .

1. 2-Oxo-1.3.4-oxdiazolidin, 1.3.4-Oxdiazolidon-(2)  $C_2H_4O_2N_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array}$

4-Phenyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 4-Phenyl-2-mercapto-1.3.4-thiodiazolin  $C_8H_8N_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$  B. Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure (Bd. XV, S. 299) mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 40–50° (Busch, B. 28, 2638; D. R. P. 85568; *Frdl.* 4, 1327). Bei der Reduktion von 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 678) mit 2%igem Natriumamalgam in Alkohol (B., STRAMER, J. pr. [2] 60, 189). — Blättchen (aus Benzol), Tafeln (aus Chloroform). F: 112° (B.; B., St.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, fast unlöslich in Ligroin; sehr leicht löslich in verd. Alkalilauge, langsam löslich in Alkalicarbonat-Lösung (B., B. 28, 2639). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalilauge in Formaldehyd und Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure; beim Behandeln mit Ferrichlorid in Alkohol entsteht Bis-[4-phenyl-1.3.4-thiodiazolinylnyl-(2)]-disulfid (S. 600) (B., B. 28, 2639). Das Kaliumsalz gibt mit Methyljodid 4-Phenyl-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolin (S. 600) (B., B. 28, 2647). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Braungelb umschlägt; dabei tritt Geruch nach Formaldehyd und schwefliger Säure auf (B., B. 28, 2639). — Kaliumsalz. Silberglänzende Blättchen (B., B. 28, 2639).

4-p-Tolyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 4-p-Tolyl-2-mercapto-1.3.4-thiodiazolin  $C_9H_{10}N_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$  B. Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der p-Tolylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure (Bd. XV, S. 521) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 30–40° (Busch, J. pr. [2] 60, 221). In geringer Menge bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 679) mit Natriumamalgam (Bu., v. BAUR-BREITENFELD, J. pr. [2] 60, 208). — Blättchen (aus Benzol). Schmilzt, frisch dargestellt, bei 80°, nach dem Aufbewahren im Exsiccator bei 103–105° (Bu.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin; löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung unter Salzbildung (Bu.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid (nicht näher beschriebenes) Bis-[4-p-tolyl-1.3.4-thiodiazolinylnyl-(2)]-disulfid (orange-farbene Nadeln; F: 102°), das beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 4-p-Tolyl-2-mercapto-1.3.4-thiodiazolin und 4-p-Tolyl-2.5-endothio- $\Delta^2$ -1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4621) gibt (Bu.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalilauge in p-Tolylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure und Formaldehyd (Bu.).

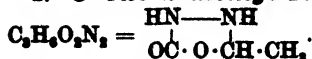
4- $\beta$ -Naphthyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 4- $\beta$ -Naphthyl-2-mercapto-1.3.4-thiodiazolin  $C_{12}H_{10}N_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$  B. Aus dem Kaliumsalz der N- $\beta$ -Naphthylhydrazin-N'-dithiocarbonsäure (Bd. XV, S. 574) und Formaldehyd-Lösung bei 30–40° (Busch, Best, J. pr. [2] 60, 232). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 115°.

##### 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2N_2$ .

1. 3-Oxo-tetrahydro-1.2.4-oxdiazin  $C_8H_8O_2N_2 = \text{HN} \langle \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{O}$ .

2.4-Diphenyl-3-oxo-tetrahydro-1.2.4-thiodiazin-1-dioxyd  $C_{18}H_{14}O_2N_2S =$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{SO}_2$ . Vielleicht kommt dem „Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure“ (S. 138) diese Konstitution zu.

## 2. 5-Oxo-2-methyl-1.3.4-oxdiazolidin, 2-Methyl-1.3.4-oxdiazolidon-(5)



3-Phenyl-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil, 3-Phenyl-5-phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-anilino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin

$$C_{15}H_{15}N_2S = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \quad B. \text{ Das Hydrochlorid}$$

entsteht aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und überschüssigem Acetaldehyd in alkoh. Salzsäure (BUSCH, RIDDER, B. 30, 855). —  $C_{15}H_{15}N_2S + HCl$ . Tafeln. F: 147°. Wird von Wasser in Salzsäure, Acetaldehyd und 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid zerlegt.

3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil, 3-Phenyl-2-chlor-5-phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-2-chlor-5-anilino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin

$$C_{15}H_{14}N_2ClS = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. BUSCH, RENNER, B. 67 [1934], 385. — B.  $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_3$ . Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Acetylchlorid in siedendem Benzol (B., SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 253). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). Färbt sich von 200° an dunkel, sintert bei ca. 220° und schmilzt bei 227—228° unter Zersetzung (B., R.). — Liefert beim Behandeln mit wäsr. Ammoniak, Alkalilauge oder Wasser Phenylsenföl und eine Verbindung  $C_{15}H_{15}ON_2S$  [Kristalle; F: 152°] (B., SCH.). Mit alkoh. Ammoniak entsteht 1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4671) (B., SCH.).

3-Phenyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-mercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin

$$C_9H_{10}N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \quad B.$$

Durch Einwirkung von Acetaldehyd auf  $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäures Kalium (Bd. XV, S. 299) in Wasser und folgendes Ansäuern (BUSCH, B. 28, 2641). — Blätter (aus Benzol + Ligroin). F: 132°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Sehr leicht löslich in verd. Alkalilauge. — Bei der Oxydation mit Ferrichlorid in Alkohol unter Kühlung entsteht Bis-[4-phenyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid (S. 601). Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Acetaldehyd und  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure. — Kaliumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft gelb.

3-p-Tolyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-p-Tolyl-5-mercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin

$$C_{10}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

B. Durch Einw. von Acetaldehyd auf  $\omega$ -p-tolyl-dithiocarbazinsäures Kalium (Bd. XV, S. 521) und folgendes Ansäuern (BUSCH, J. pr. [2] 60, 223). — Prismen (aus Benzol). F: 143°. Zeigt ähnliche Löslichkeit wie 4-Phenyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 621). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in alkoh. Salzsäure Bis-[4-p-tolyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid (S. 601). — Natriumsalz. Silberglänzende Blättchen.

3- $\alpha$ -Naphthyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3- $\alpha$ -Naphthyl-5-mercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin

$$C_{15}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

B. Durch Einw. von Acetaldehyd auf  $\omega$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-dithiocarbazinsäures Kalium (Bd. XV, S. 568) und folgendes Ansäuern (BUSCH, BAST, J. pr. [2] 60, 229). — Gelbliche Nadeln (aus Äther-Petroläther). Verwittet an der Luft. F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von Methyljodid 3- $\alpha$ -Naphthyl-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin. — Natriumsalz. Blättchen.

3- $\beta$ -Naphthyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3- $\beta$ -Naphthyl-5-mercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin

$$C_{15}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

B. Aus  $\omega$ -[ $\beta$ -naphthyl]-dithiocarbazinsäurem Kalium (Bd. XV, S. 574) und Acetaldehyd in wäsr. Lösung in der Kälte (BUSCH, BAST, J. pr. [2] 60, 232). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 164—165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol; löslich in warmer Soda-Lösung. — Beim Erwärmen mit Alkalilauge tritt Geruch nach Acetaldehyd auf.

**3-[3-Methoxy-phenyl]-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[2-Methoxy-phenyl]-5-mercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{10}H_{11}ON_2S_2 =$   
 $HN-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2$  bzw.  $N-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2$   
 $SC \cdot S \cdot CH \cdot CH_2$  bzw.  $HS \cdot C \cdot S \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Durch Einw. von Acetaldehyd auf  $\omega$ -[2-methoxy-phenyl]-dithiocarbazinsäures Kalium (Bd. XV, S. 594) und folgendes Ansäuern (BUSCH, BERT, J. pr. [2] 60, 226). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**3. 5-Oxo-2.2-dimethyl-1.3.4-oxdiazolidin, 2.2-Dimethyl-1.3.4-oxdiazolidon-(5)**  $C_4H_8O_2N_2 =$   
 $HN-NH$   
 $OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$

**3-Phenyl-5-thion-2.2-dimethyl-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-mercapto-2.2-dimethyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{10}H_{11}N_2S_2 =$   
 $HN-N \cdot C_6H_5$   
 $SC \cdot S \cdot C(CH_3)_2$  bzw.  
 $N-N \cdot C_6H_5$   
 $HS \cdot C \cdot S \cdot C(CH_3)_2$ . B. In geringer Menge bei Einw. von Aceton auf die wäßr. Lösung von  $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäurem Kalium (Bd. XV, S. 299), zuletzt bei 60–70°; man säuert mit Salzsäure an (BUSCH, STERN, J. pr. [2] 60, 233). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 135–136°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sowie in Alkaliläugen und -carbonaten leicht löslich. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in die Ausgangsverbindungen gespalten. Gibt beim Behandeln mit Jod Bis-[phenylhydrazino-thioformyl]-disulfid. Mit Methyljodid entsteht  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester. —  $KC_{10}H_{11}N_2S_2 + 2H_2O$ . Krystalle.

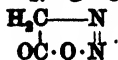
**4. 5-Oxo-2-methyl-2-äthyl-1.3.4-oxdiazolidin, 2-Methyl-2-äthyl-1.3.4-oxdiazolidon-(5)**  $C_6H_{10}O_2N_2 =$   
 $HN-NH$   
 $OC \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$

**3-Phenyl-5-thion-2-methyl-2-äthyl-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-mercapto-2-methyl-2-äthyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{11}H_{14}N_2S_2 =$   
 $HN-N \cdot C_6H_5$   
 $SC \cdot S \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$  bzw.  
 $N-N \cdot C_6H_5$   
 $HS \cdot C \cdot S \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäurem Kalium und Methyläthylketon in sehr geringer Ausbeute (BUSCH, STERN, J. pr. [2] 60, 234). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 168° (Zers.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sowie in Alkaliläugen und Alkalicarbonaten.

**5. Anhydro-[2.6-bis-hydroxylamino-2.6-dimethyl-heptanon-(4)], „Triacetondihydroxylaminanhydrid“**  $C_6H_{12}O_4N_2 =$

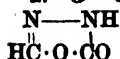
$OC \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \\ CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \end{smallmatrix} \rangle O$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 233). — B. Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol Phoron (Bd. I, S. 751) mit 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von etwas starker Natronlauge (H., L., B. 30, 233, 2733). Beim Kochen von Triacetondihydroxylamin (Bd. IV, S. 541) mit verd. Alkalilauge (H., L., B. 30, 2733). — Triklin pinakoidal (REUTER, C. 1899 II, 179; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 516). Säulen (aus Äther), Spieße (aus Petroläther). F: 101–102° (H., L., B. 30, 233). Ist in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (H., L., B. 30, 233). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure Triacetondiamin (Bd. IV, S. 325), mit  $3\frac{1}{2}\%$ igem Natriumamalgam in verd. Schwefelsäure Triacetonalkdiamin (Bd. IV, S. 301) (H., L., B. 30, 2734, 2735). Liefert bei der Einw. von Acetanhydrid eine Diacetylverbindung (s. u.) (H., L., B. 30, 233). —  $C_6H_{12}O_4N_2 + 2HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 165° (Zers.) (H., L., B. 30, 233). — Chloroplatinat. Prismen (H., L., B. 30, 2733). — Oxalat. Nadeln (H., L., B. 30, 2733).

**Diacetyl-Derivat**  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4N_2(CO \cdot CH_3)_2$ . B. s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Blätter (aus Petroläther). F: 141° (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 233).

2. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ .1. Oxo-Verbindungen  $C_6H_4O_2N_2$ .1. 5-Oxo- $\Delta^2$ -1.2.3-oxdiazolin,  $\Delta^2$ -1.2.3-Oxdiazolon-(5)  $C_6H_4O_2N_2 =$  $\Delta^2$ -1.2.3-Thiodiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino- $\Delta^2$ -1.2.3-thiodiazolin bzw.5-Anilino-1.2.3-thiodiazol  $C_6H_4N_2S =$   $\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot N : C \cdot S \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} HC-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot N \end{array}$  B. Bei

längerer Einw. von Diazomethan auf Phenylsulfid in Äther (v. FREHMANN, B. 28, 861; v. P., NOLD, B. 29, 2591). — Blättchen (aus verd. Alkohol): Schmilzt bei 172,5° (Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Beim Behandeln mit sauren Reduktionsmitteln oder beim Erwärmen mit verd. Säuren tritt Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein. Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure ein Trinitroderivat (s. u.). Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Isocamylnitrit und Salzsäure entsteht 5-Phenylnitrosamino-1.2.3-thiodiazol (Syst. No. 4607). Bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man 5-Benzoylanilino-1.2.3-thiodiazol (Syst. No. 4607) (v. P., N.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Spuren Salpetersäure blau gefärbt. —  $ClH_6C_6H_4N_2S$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193°.

Trinitroderivat  $C_6H_4O_2N_5S = (C_6H_4N_3S)(NO_2)_3$ . B. Beim Eintragen der vorhergehenden Verbindung in 10 Tle. warme konzentrierte Salpetersäure (v. FREHMANN, NOLD, B. 29, 2592). — Orangefelbe Prismen (aus Eisessig oder Aceton). F: 221°. — Schwer löslich; löslich in Alkalilauge mit gelbroter Farbe. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich.

2. 5-Oxo- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazolin, 1.3.4-Oxdiazolon-(2)  $C_6H_4O_2N_2 =$ 3-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(2)  $C_6H_4O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot O \cdot CO \end{array}$ . Zur Konstitution vgl.

FREUND, KUH, B. 23, 2821, 2843. — Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2459). — B. Bei 2—3-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin mit Phosgen in Benzol (F., G., B. 21, 2458). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 73°; Kp: 255—256° (unkorr.) (F., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff (F., G.). Ziemlich beständig gegen Säuren (F., G.). — Zerfällt beim Kochen mit Soda-Lösung in Kohlendioxyd und  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (F., G.).

3-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(2)-anil, 3-Phenyl-2-phenylimino-1.3.4-oxdiazolin

 $C_{14}H_{11}ON_2 =$   $\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot O \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von  $\beta$ -Formyl-

phenylhydrazin mit Kohlen säure-dichlorid-anil (Bd. XII, S. 447) in Chloroform (FREUND, KÖNIG, B. 26, 2870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Eindampfen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2.4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 284). —  $C_{14}H_{11}ON_2 + HCl$ . Nadeln. F: 185—186°. Wird durch Wasser zersetzt.

1.3.4-Thiodiazolon-(2)-imid, 2-Imino-1.3.4-thiodiazolin bzw. 2-Amino-1.3.4-thio-

 $diazol C_6H_4N_2S =$   $\begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH_2 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei

mehrstündiger Einw. von 1-Formyl-thiosemicarbazid (Bd. III, S. 196) auf überschüssiges Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (FREUND, MEINCKE, B. 29, 2514). — Nadeln (aus Wasser). F: 191°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Reduziert Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Bei 3-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° entsteht das Hydrojodid des 3-Methyl-2-imino-1.3.4-thiodiazolins (S. 626). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 149—150°.

N-Acetyl-derivat  $C_6H_5ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. YOUNG, *ÉTRE*, Soc. 79, 57. — B. Beim Erhitzen von 1-Formyl-thiosemicarbazid mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° (FREUND, MEINCKE, B. 29, 2515). Bei kurzem Kochen von 2-Imino-1.3.4-thiodiazolin mit Essigsäureanhydrid (F., M.). — Nadeln (aus Wasser). F: 268°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol; löslich in Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure 2-Amino-1.3.4-thiodiazol.

N-Nitroso-derivat  $C_6H_5ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot NO \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot NO \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus salzsäurem 2-Imino-1.3.4-thiodiazolin (S. 624) und Natriumnitrit unter Eiskühlung (FREUND, MEINCKE, B. 29, 2514). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 220° (Zers.).

1.3.4-Thiodiazolon-(2)-methylimid, 2-Methylimino-1.3.4-thiodiazolin bzw. 2-Methylamino-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_7N_2S = \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen von 4-Methyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 72) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (PULVERMACHER, B. 27, 623). — Krystallmasse. F: 65–66°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit Methyljodid im Rohr bei 100° 3-Methyl-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 626). —  $C_6H_7N_2S + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 245°. Löslich in Wasser; schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

1.3.4-Thiodiazolon-(2)-äthylimid, 2-Äthylimino-1.3.4-thiodiazolin bzw. 2-Äthylamino-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_9N_2S = \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 4-Äthyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 119) mit Acetylchlorid (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2487). — Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 212°.

1.3.4-Thiodiazolon-(2)-allylimid, 2-Allylimino-1.3.4-thiodiazolin bzw. 2-Allylamino-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_9N_2S = \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{array}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 4-Allyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 214) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (PULVERMACHER, HEMPEL, B. 27, 627). — Krystalle (aus Äther). F: 73°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und Alkohol. — Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° entsteht 3-Methyl-2-allylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 626). —  $C_6H_9N_2S + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 128–130°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

N-Acetylderivat  $C_6H_5ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot (CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus 2-Allylimino-1.3.4-thiodiazolin (s. o.) und Acetanhydrid (PULVERMACHER, HEMPEL, B. 27, 627). — Blättchen. F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

1.3.4-Thiodiazolon-(2)-anil, 2-Phenylimino-1.3.4-thiodiazolin bzw. 2-Anilino-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_7N_2S = \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N-N \\ | \\ HC \cdot S \cdot C : NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XII, S. 412) mit krystallisierter Ameisensäure (PULVERMACHER, B. 27, 617). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 173°. Unlöslich in Äther und Wasser, leicht löslich in Methanol und Alkohol. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 3-Methyl-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin-hydrojodid (S. 626). —  $C_6H_7N_2S + HCl$ . Blättchen. Gibt mit Platinchlorid einen gelbbraunen, amorphen Niederschlag.

N-Acetyl-derivat  $C_{15}H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ .  
Zur Konstitution vgl. YOUNG, EYRE, *Soc.* 79, 57. — B. Beim Kochen von 2-Phenylimino-1.3.4-thiodiazolin mit Acetanhydrid (PULVERMACHER, *B.* 27, 618). — Stäbchen (aus Benzol + Ligroin). F: 142°.

N-Nitroso-derivat  $C_8H_7ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot NO \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N(C_6H_5) \cdot NO \end{array}$  B.  
Aus 2-Phenylimino-1.3.4-thiodiazolin-hydrochlorid (S. 625) und Kaliumnitrit in Wasser (PULVERMACHER, *B.* 27, 618). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 80–81° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3-Methyl-1.3.4-thiodiasolon-(2)-imid, 3-Methyl-2-imino-1.3.4-thiodiazolin  $C_6H_7N_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot H \end{array}$ . B. Das Hydrojodid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 2-Imino-1.3.4-thiodiazolin (S. 624) mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (FREUND, MEINCKE, *B.* 29, 2514). — Öl. —  $C_6H_7N_2S + HI$ . Nadeln. Zersetzt sich gegen 243°. Sehr leicht löslich in Wasser.

3-Methyl-1.3.4-thiodiasolon-(2)-methylimid, 3-Methyl-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolin  $C_7H_9N_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 2-Methylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 625) mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (PULVERMACHER, *B.* 27, 624). — Öl. —  $C_7H_9N_2S + HI$ . Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 232–233°. Leicht löslich in warmem Wasser.

3-Methyl-1.3.4-thiodiasolon-(2)-allylimid, 3-Methyl-2-allylimino-1.3.4-thiodiazolin  $C_8H_9N_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{array}$ . B. Das Hydrojodid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 2-Allylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 625) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* 27, 628). — Öl. — Das Hydrojodid wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° gespalten unter Bildung von Methylamin und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. —  $C_8H_9N_2S + HI$ . Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 176–177° (Zers.). Löslich in heißem Wasser.

3-Methyl-1.3.4-thiodiasolon-(2)-anil, 3-Methyl-2-phenylimino-1.3.4-thiodiasolon  $C_9H_9N_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Das Hydrojodid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 2-Phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 625) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PULVERMACHER, *B.* 27, 619). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 258°. — Das Hydrojodid liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° Anilin, Methylamin und Schwefelwasserstoff. —  $C_9H_9N_2S + HI$ . Citronengelbe Nadeln (aus Methanol). F: 203–204°. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

3-Phenyl-1.3.4-thiodiasolon-(2)-bensimid, 3-Phenyl-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolin  $C_{15}H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HC \cdot S \cdot C : N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Neben 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Bd. XXVI, S. 174) beim Schmelzen von Benzoyl-isothiocyanat (Bd. IX, S. 222) mit  $\beta$ -Formylphenylhydrazin; man trennt die beiden Verbindungen durch Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 27, 269). — Prismen (aus Alkohol). F: 119–120°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Alkalilauge oder Säuren.

2. 5-Oxo-2-methyl- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazolin, 2-Methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_4H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} HN-N \\ | \quad | \\ OO \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ .

4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_9H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \quad | \\ OO \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. FREUND, KUH, *B.* 23, 2821, 2843. — B. Beim Kochen von  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin mit Phosgen in Benzol (F., GOLDSMITH, *B.* 21, 1244, 2450; vgl. RUFF, LABHARDT, *B.* 33, 245). Beim Zusammenschmelzen von  $\alpha$ -Phenylhydrazino]ameisensäureäthylester (Bd. XV, S. 276) mit Acetamid (R., L., *B.* 32, 15). Bei der trocknen Destillation

von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester (Bd. XV, S. 284) (R., L., B. 32, 10). Beim Behandeln von 4-Phenyl-5-imino-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin (s. u.) mit Wasser (F., K., B. 23, 2838). Bei mehrstündigem Kochen von 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolthion-(5) (S. 628) mit Quecksilberoxyd in Alkohol (F., G., B. 21, 2468). — Säulen oder Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MEYER, B. 21, 2459; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 636). F: 93—94° (F., G., B. 21, 1244; R., L., B. 32, 10). Kp: 280° (unkorr.) (F., G., B. 21, 2460). — Beim Kochen mit Natrium und Alkohol oder beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung auf 100° entsteht Phenylhydrazin; dieses entsteht auch neben Essigsäure beim Erhitzen mit 33%iger Kalilauge; beim Kochen mit Soda-Lösung erhält man unter Kohlendioxyd-Entwicklung  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (F., G., B. 21, 2460). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° 4-Phenyl-5.5-dichlor-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin (S. 561) (F., K., B. 23, 2835).

4-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_9H_7O_4N_3 =$   
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$

$OC \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Beim Eintragen der vorhergehenden Verbindung in gekühlte rauchende Salpetersäure (FREUND, HAASE, B. 26, 1316). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser; löslich in Salzsäure. — Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (s. u.). Beim Eintragen in alkoh. Kalilauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure entsteht  $\beta$ -Acetyl-4-nitro-phenylhydrazin.

4-[2.4-Dinitro-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_9H_5O_6N_5 =$   
 $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} N$

$OC \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (S. 626) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure (FREUND, HAASE, B. 26, 1317). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127°. — Zersetzt sich beim Behandeln mit Alkalilauge.

4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-imid, 4-Phenyl-5-imino-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin  $C_9H_7ON_3 =$   
 $HN: \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Bei 3—4stdg. Erhitzen von 4-Phenyl-

5.5-dichlor-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin (S. 561) mit alkoh. Ammoniak auf 150° (FREUND, KUHL, B. 23, 2838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Wasser 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5).

4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-anil, 4-Phenyl-5-phenylimino-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin  $C_{15}H_{13}ON_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$   
 $C_6H_5 \cdot N: \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von

$\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit Kohlensäure-dichlorid-anil (Bd. XII, S. 447) in trockenem Chloroform (FREUND, KÖNIG, B. 26, 2871). Beim Behandeln von 8-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 280) mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 342). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (F., K.), 75—76° (B., H.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (F., K.). — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Rotfärbung und Bildung von Phenylhydrazin (F., K.). —  $2C_{15}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 92° (F., K.).

4- $\alpha$ -Naphthyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{18}H_{19}O_2N_3 =$   
 $C_{10}H_7 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Bei 2stdg. Erhitzen von N'-Acetyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 564) mit überschüssigem Phosgen in Toluol auf 100° (FREUND, SCHUFFTAN, B. 24, 4184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform.

4- $\beta$ -Naphthyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{18}H_{19}O_2N_3 =$   
 $C_{10}H_7 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (FREUND, HILLBRINGHAUS, B. 24, 4179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_9H_7O_2N_3 =$   
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 4-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (s. o.) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (FREUND, HAASE,



*B.* 26, 1318). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F.*: 125°. —  $C_6H_5O_2N_3 + HCl$ . Blättchen. *F.*: 220°. —  $2C_6H_5O_2N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. —  $C_6H_5O_2N_3 + HNO_3$ . Prismen (aus Alkohol). *F.*: 180°. Leicht löslich in Wasser. —  $2C_6H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen. — Oxalat  $2C_6H_5O_2N_3 + C_2H_2O_4$ . Nadeln.

4-[4-Acetamino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{11}H_{11}O_2N_3 =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Acetanhydrid  
(FREUND, HAASE, *B.* 26, 1319). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 194°.

4-[4-Benzamino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{16}H_{15}O_2N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  
und Benzoylchlorid in Benzol (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1319). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 207°  
bis 208°.

4-[4-Ureido-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{10}H_{10}O_2N_4 =$   
 $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eindampfen von salzsaurem 4-[4-Amino-phenyl]-  
2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) mit Kaliumcyanat in Wasser (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1320).  
— Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 193°.

4.4'-Bis-[5-oxo-2-methyl-1.3.4-oxdiazoliny]-(4)-carbanilid  $C_{15}H_{14}O_2N_6 =$   
 $CO \left( NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N \right)$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  
und Phosgen in Benzol (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1320). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 290°.

4-[4-Thioureido-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{10}H_{10}O_2N_4S =$   
 $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Bei längerem Kochen von salzsaurem 4-[4-Amino-  
phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) mit Ammoniumrhodanid in Wasser (FREUND, HAASE,  
*B.* 26, 1319). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 203°.

4-[5-Oxo-2-methyl-1.3.4-oxdiazoliny]-(4)-thiocarbanilid  $C_{15}H_{14}O_2N_4S =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolo-  
lon-(5) und Phenylsenföl (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1320). — *F.*: 170°.

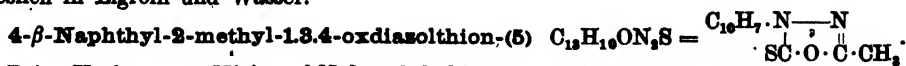
4.4'-Bis-[5-oxo-2-methyl-1.3.4-oxdiazoliny]-(4)-thiocarbanilid  $C_{15}H_{14}O_2N_4S =$   
 $CS \left( NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N \right)$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) und  
Schwefelkohlenstoff in alkoh. Kalilauge (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1319). — Gelbliche Blättchen.  
*F.*: 208°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Eisessig.

4-[4-Hydrazino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_9H_{10}O_2N_4 =$   
 $H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$   
 $OC \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.* Man diazotiert 4-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-1.3.4-oxdiazolo-  
lon-(5) in verd. Salzsäure unter Kühlung, trägt die Diazo-Lösung in konz. Natriumsulfit-  
Lösung ein und erwärmt mit Zinkstaub und Essigsäure (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1321). —  
 $C_9H_{10}O_2N_4 + HCl$ . Blättchen (aus verd. Salzsäure). *F.*: 220°.

4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolthion-(5)  $C_9H_9ON_2S =$   $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$   
 $SO \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ . *B.*  
Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit Thiophosgen in Benzol im Rohr auf 100°  
(FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2468). Aus 4-Phenyl-5.5-dichlor-2-methyl-1.3.4-oxdiazolin  
(*S.* 561) beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelammonium-Lösung auf 100° (FREUND,  
KUH, *B.* 23, 2837). — Säulen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MEYER, *B.* 21, 2468;  
vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 636). *F.*: 72° (*F.*, *K.*), 73—74° (*F.*, *G.*). *Kp.*: 275° (unkorr.) (*F.*, *G.*).  
Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in  
Wasser (*F.*, *G.*). — Gibt bei mehrstündigem Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol 4-Phenyl-  
2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (*F.*, *G.*).

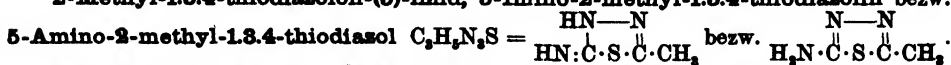


B. Beim Kochen von N'-Acetyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin mit Thiophosgen in geringem Überschuß in Chloroform (FREUND, SOHUFAN, B. 24, 4184). — Bläßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

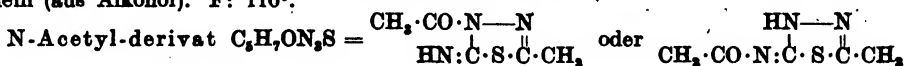


B. Beim Kochen von N'-Acetyl-N- $\beta$ -naphthyl-hydrazin mit überschüssigem Thiophosgen in Benzol (FREUND, HILLRINGHAUS, B. 24, 4180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in heißem Wasser.

2-Methyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-imid, 5-Imino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin bzw.

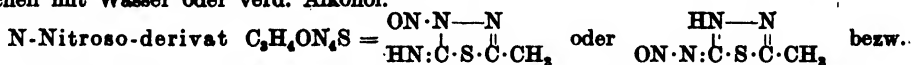


B. Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von Thiosemicarbazid mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad (FREUND, MEINECKE, B. 29, 2516). Das Hydrochlorid entsteht auch aus 1-Acetyl-thiosemicarbazid und Acetylchlorid (Fr., M.). — Blättchen (aus Wasser). F: 235°. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol. — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° 5-Imino-2.4-dimethyl-1.3.4-thiodiazolin. —  $C_5H_7N_3S + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.



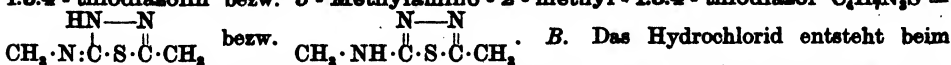
bzw.  $\begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH : C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. YOUNG, EYRE, Soc. 79, 56. — B. Beim

Erhitzen von Thiosemicarbazid mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr auf 100° (FREUND, MEINECKE, B. 29, 2516). Beim Kochen von 5-Imino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin mit Acetanhydrid (Fr., M.). — Nadeln (aus Wasser). F: 292°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in heißem Wasser und siedendem Isoamylalkohol. — Die Natriumverbindung gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid in Benzol im Rohr auf 100° rotbraune Blättchen vom Schmelzpunkt 205–207° und Nadeln vom Schmelzpunkt 70°. —  $NaC_5H_7N_3S$ . Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 179°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol.



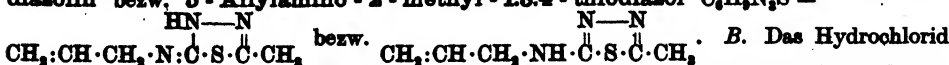
desmotrope Formen. B. Aus salzsaurem 5-Imino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin und Natriumnitrit in Wasser (FREUND, MEINECKE, B. 29, 2516). — Rotgelber, krystallinischer Niederschlag. F: 227° (Zers.).

2-Methyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-methylimid, 5-Methylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin bzw. 5-Methylamino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_9N_3S =$



B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 4-Methyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 72) mit Acetylchlorid (PULVERMACHER, B. 27, 624). — Krystalle (aus Benzol). F: 112°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Chloroform und Ligroin. — Liefert mit Methyljodid bei 100° 5-Methylimino-2.4-dimethyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 630). —  $C_6H_9N_3S + HCl$ . Krystalle. F: 211–212°. Unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther, leicht löslich in Wasser. — Das Nitrosoderivat schmilzt bei 56°.

2-Methyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-allylimid, 5-Allylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin bzw. 5-Allylamino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol  $C_8H_9N_3S =$



B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 4-Allyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 214) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (PULVERMACHER, HEMPEL, B. 27, 628). — Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Methyljodid bei 100° das Hydrojodid des 5-Allylimino-2.4-dimethyl-1.3.4-thiodiazolins (S. 630). —  $C_8H_9N_3S + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 172–173°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N-Acetyl-derivat  $C_8H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot N - N \\ | \quad | \\ CH_2 : CH \cdot CH_2 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  oder  
 $\begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ (CH_2 \cdot CO)(CH_2 : CH \cdot CH_2 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Aus 5-Allylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin  
 (S. 629) und Acetanhydrid (PULVERMACHER, HEMPEL, B. 27, 629). — F: 77—78°.

2-Methyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-2-methyl-1.3.4-thio-  
 diazolin bzw. 5-Anilino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol  $C_9H_9N_2S = \begin{array}{c} HN - N \\ | \quad | \\ C_6H_5 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$   
 bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot \begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 4-Phenyl-  
 thiosemicarbazid (Bd. XII, S. 412) mit überschüssigem Acetylchlorid (PULVERMACHER, B.  
 27, 620). — Krystalle (aus Benzol). F: 193—194°. Unlöslich in Äther und Wasser, löslich  
 in heißem Alkohol. —  $2C_9H_9N_2S + HCl$ . Mikroskopische Nadeln. F: 190—191°. Leicht  
 löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. — Chloroplatinat. Gelber, amorpher  
 Niederschlag.

N-Acetyl-derivat  $C_{11}H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot N - N \\ | \quad | \\ C_6H_5 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  oder  
 $\begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ (CH_2 \cdot CO)(C_6H_5 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Aus 5-Phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin und  
 Acetanhydrid (PULVERMACHER, B. 27, 621). — Nadeln. F: 148°.

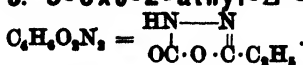
N-Nitroso-derivat  $C_8H_9ON_2S = \begin{array}{c} ON \cdot N - N \\ | \quad | \\ C_6H_5 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N - N \\ | \quad | \\ (ON)(C_6H_5 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$   
 B. Aus salzsaurem 5-Phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin und Natriumnitrit in Wasser  
 (PULVERMACHER, B. 27, 620). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 114—115°. Leicht  
 löslich in Alkohol.

2.4-Dimethyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-imid, 5-Imino-2.4-dimethyl-1.3.4-thio-  
 diazolin  $C_6H_7N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot N - N \\ | \quad | \\ HN : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Das Hydrojodid entsteht aus 5-Imino-2-methyl-  
 1.3.4-thiodiazolin (S. 629) beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100°  
 (FRUMD, MENCKE, B. 29, 2516). — Öl. —  $C_6H_7N_2S + HCl$ . F: 285°. —  $C_6H_7N_2S + HI$ .  
 Nadeln (aus Wasser). F: 215°.

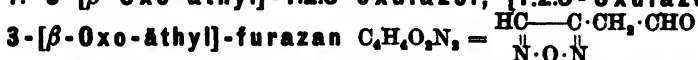
2.4-Dimethyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-methylimid, 5-Methylimino-2.4-dimethyl-  
 1.3.4-thiodiazolin  $C_7H_9N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot N - N \\ | \quad | \\ CH_3 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Das Hydrojodid entsteht bei  
 4-stdg. Erhitzen von 5-Methylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin mit Methyljodid auf 100°  
 (PULVERMACHER, B. 27, 625). — Nadeln (aus Chloroform). F: 248—249°. Leicht löslich in  
 Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. —  $C_7H_9N_2S + HI$ . Krystalle  
 (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

2.4-Dimethyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-allylimid, 5-Allylimino-2.4-dimethyl-  
 1.3.4-thiodiazolin  $C_7H_{11}N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot N - N \\ | \quad | \\ CH_2 : CH \cdot CH_2 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Das Hydrojodid ent-  
 steht beim Erwärmen von 5-Allylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin mit Methyljodid auf 100°  
 (PULVERMACHER, B. 27, 629). — Öl. —  $C_7H_{11}N_2S + HI$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 115°  
 bis 116°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

2.4-Dimethyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-2.4-dimethyl-1.3.4-thio-  
 diazolin  $C_{10}H_{11}N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot N - N \\ | \quad | \\ C_6H_5 : N : \dot{C} : S : \dot{C} : CH_3 \end{array}$  B. Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen  
 von 5-Phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin (s. o.) mit Methyljodid auf 100° (PULVER-  
 MACHER, B. 27, 621). — Grünliche Säulen (aus Benzol). F: 193—194°. —  $C_{10}H_{11}N_2S + HI$ .  
 Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 198°. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.  
 — Chloroplatinat. Gelbe Stäbchen.

3. 5-Oxo-2-Äthyl- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazolin, 2-Äthyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)

4-Phenyl-2-äthyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. FREUND, KUH, B. 28, 2821, 2844. — B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 246) mit Phosgen in Benzol auf 100° (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2461). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63°.

3. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ .1. 3-[ $\beta$ -Oxo-Äthyl]-1.2.5-oxdiazol, [1.2.5-Oxdiazolyl]-acetaldehyd,

[1.2.5-Oxdiazolyl]-acetaldoxim, 3-[ $\beta$ -Oximino-Äthyl]-furan  $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 I, 273; MORELLI, MARCH, R. A. L. [5] 17 I, 251. — B. Aus 3-Nitroso-pyrrol (Bd. XXI, S. 268) und überschüssigem Hydroxylamin in alkal. Lösung (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 700). — Nadeln (aus Wasser). F: 248—250° (Zers.) (ANGELICO). — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydroxylamin ab (ANGELICO).

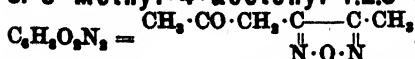
2. 5-Methyl-4-acetyl-1.2.3-oxdiazol  $C_5H_6O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  oder Diacetyldiazomethan, Diazoacetylaceton, „Anhydrid des Diazoacetylacetons“, „Acetylacetondiazoanhydrid“  $C_5H_6O_2N_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$  bzw.  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N}$ . S. a. Ergw. Bd. I, S. 414. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, *Helv.* 4 [1921], 239. — B. Beim Behandeln von Isonitrosoacetylaceton mit Zink und verd. Schwefelsäure unter Kühlung und Diazotieren des Reduktionsprodukts bei 0° (WOLFF, A. 325, 139). — Bläugelbes, eigenartig riechendes Öl (W.).

5-Methyl-4-acetyl-1.2.3-thiodiazol  $C_5H_6ON_2S = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die gekühlte wässrige Lösung von Acetylacetondiazoanhydrid (s. o.) bei Gegenwart von Ammoniumhydrogensulfid (WOLFF, A. 325, 175). — Gelbliche Flüssigkeit von durchdringendem, aber nicht unangenehmem Geruch. Erstarrt nicht bei —15°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser. Zersetzt sich größtenteils bei der Destillation unter Verharzung und Verbreitung eines widerlichen Geruchs. Löst sich in heißer Natronlauge mit roter Farbe unter Bildung von Natriumsulfid. —  $C_5H_6ON_2S + \text{HgCl}_2$ . Lichtempfindliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Wasser. Gibt mit Natronlauge einen gelben Niederschlag, der bald grün wird.

Oxim  $C_5H_6ON_2S = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$ . B. Aus 5-Methyl-4-acetyl-1.2.3-thiodiazol und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (WOLFF, A. 325, 176). — Nadeln (aus Wasser). F: 127°.

Semicarbazon  $C_5H_6ON_2S = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$ . Nadeln. F: 230° (WOLFF, A. 325, 176).

## 3. 3-Methyl-4-acetonyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-acetonyl-furan



B. Beim Erwärmen des Oxims (S. 632) mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MORELLI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 17 I, 252). — Nadeln. F: 19°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Einw. von Jod und Kalilauge Jodoform.



die am Licht allmählich gelb wird (H.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Isocamylalkohol und Essigester, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther (H.).  $[\alpha]_D^{20} + 81,3^\circ$  (Wasser;  $c = 1,5$ ),  $+ 35,2^\circ$  (verd. Alkali<sup>1</sup>);  $c = 1,4$  (J., *Soc.* 77, 491). — Beim Erhitzen des Nitrats mit konz. Kalilauge auf  $200^\circ$  wird Dimethylamin abgespalten (MERCK, Bericht über das Jahr 1896, S. 15; *C.* 1897 I, 476). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf  $200^\circ$  entsteht eine Verbindung von geringerem Drehungsvermögen, deren Chloroplatinat bei  $184\text{--}185^\circ$  schmilzt (MERCK, *Ar.* 238, 146). Pilocarpidin geht beim Eindampfen mit Säuren und unter anderen, nicht näher bekannten Bedingungen in Jaboridin (wohl Gemisch) über (H., *A.* 238, 233, 234). Bei der Einw. von Methyljodid auf Pilocarpidin entsteht unter anderem Pilocarpinhydrojodid (Sr., K., *B.* 58, 514, 516; B., P., R., *Soc.* 127, 584; vgl. MERCK, Bericht über das Jahr 1896, S. 16). — Die pharmakologische Wirkung des Pilocarpidins ist ähnlich der des Pilocarpins, aber sehr viel schwächer (H., *Ar. Ph.* 20, 443; MARSHALL, *J. Physiology* 81, 142; vgl. a. E. DIXON, F. RANSOM in HÄFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 782; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 525).

Hydrochlorid. Sehr zerfließlich (HARNACK, *A.* 238, 231).  $[\alpha]_D^{25} + 72^\circ$  (Wasser;  $c = 6$ ) (MERCK, Bericht über das Jahr 1896, S. 15). — Sulfat. Sehr zerfließlich (H., *A.* 238, 231). —  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HNO_3$ . Säulen (aus Alkohol). F:  $137^\circ$  (korr.) (JOWETT, *Soc.* 77, 490). Löst sich bei  $15^\circ$  in 2 Tln. Wasser oder 85,6 Tln. absol. Alkohol (J.).  $[\alpha]_D^{20} + 73,2^\circ$  (Wasser;  $c = 7$ ) (J.). —  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$ . Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F:  $125^\circ$  bis  $128^\circ$  (MERCK, Bericht über das Jahr 1896, S. 12; *C.* 1897 I, 476),  $124\text{--}125^\circ$  (korr.) (J., *Soc.* 77, 490). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Eisessig, sehr leicht in Alkohol (MERCK). —  $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$ . Gelbe Nadeln; orangefarbene Blättchen (aus Wasser) oder dunkelrote Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei ca.  $100^\circ$ , wasserfrei bei  $186\text{--}190^\circ$  (Zers.) (MERCK),  $187^\circ$  (korr.) (J.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *A.* 238, 232).

Sterisch dem Pilocarpidin entsprechendes 1-Methyl-5-[5-oxo-4-äthyl-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, Pilocarpin  $C_{11}H_{15}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_3) \text{---} CH$ . Zur Konstitution vgl. PINNER, SCHWARZ, *B.* 35, 2441; JOWETT, *Soc.* 83, 438; 87, 797; vgl. TSCHITSCHIBABIN, N. A. PREOBRAZHENSKY, *B.* 68 [1930], 460; N. A. PR., WOMPZ, W. A. PR., SCHTSCHUKINA, *B.* 66 [1933], 1536. — V. Ist das Hauptalkaloid der von verschiedenen Pilocarpus-Arten stammenden Jaborandiblätter (GERARD, *J.* 1875, 845; HARDY, *Bl.* [2] 24, 497; *J.* 1875, 845; vgl. JOWETT, *Soc.* 77, 473). Zur Darstellung aus Jaborandiblättern vgl. PÖHL, *J.* 1880, 993, 1074; J. SCHMIDT in ABDEHALLDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 580; SEKA, in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 667. — B. Aus Pilocarpinsäure (Bd. XXV, S. 188) beim Aufbewahren in saurer Lösung (PETIT, MAX POLONOVSKI, *C.* 1897 II, 132; *Bl.* [3] 17, 568; PI., SCH., *B.* 35, 202). In geringer Menge beim Erhitzen von Isopilocarpin mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad und Verwandlung des Reaktionsprodukts in das Nitrat (J., *Soc.* 87, 798). Zur Darstellung von Pilocarpin aus seinen Salzen vgl. JOWETT, *Soc.* 77, 479.

Physikalische Eigenschaften. Nadeln. F:  $34^\circ$  (PINNER, SCHWARZ, *B.* 35, 210). Destilliert unter 5 mm Druck bei ca.  $260^\circ$  unter teilweiseem Übergang in Isopilocarpin (JOWETT, *Soc.* 77, 479). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 82). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther, sehr schwer in Petroläther (PETIT, MAX POLONOVSKI, *C.* 1897 I, 1127; *Bl.* [3] 17, 557; vgl. J., *Soc.* 77, 479).  $[\alpha]_D^{25} + 106^\circ$  (Wasser;  $p = 2$ ) (PET., POL.);  $[\alpha]_D^{20} + 100,5^\circ$  (Wasser;  $c = 1$ ) (J., *Soc.* 77, 480),  $+ 101,6^\circ$  (Wasser;  $p = 7$ ) (PÖHL, *J.* 1880, 1075). Das Drehungsvermögen sinkt bei Gegenwart von Alkali allmählich auf  $+ 21^\circ$  bis  $+ 23^\circ$  (Bildung von pilocarpinsäurem Salz) (PET., POL.; J.) und nimmt auch in wäsr. Lösung langsam ab (J., *Soc.* 77, 481). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Nitrats in wäsr. Lösung: J., *Soc.* 83, 452. Über die Hydrolyse des Hydrochlorids und die elektrolytische Dissoziationskonstante ( $k_s$ ; ca.  $10^{-7}$ ) vgl. VILEY, *Soc.* 93, 2117. Einfluß von Pilocarpin auf die Elektrocappillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. Ch.* [8] 9, 118.

Chemisches Verhalten. Pilocarpin geht teilweise beim Destillieren unter vermindertem Druck (JOWETT, *Soc.* 77, 479, 483), in größerer Menge beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung (PETIT, MAX POLONOVSKI, *C.* 1897 I, 1126; *Bl.* [3] 17, 557; vgl. J., *Soc.* 77, 483) oder Natronlauge (PET., MAX POL., *C.* 1897 II 361; *Bl.* [3] 17, 702) und nachfolgender Behandlung mit Säuren in Isopilocarpin über. Dieselbe Umwandlung findet bei  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen

<sup>1</sup>) In der alkal. Lösung ist vermutlich der Lactonring aufgespalten.

des Pilocarpinhydrochlorids auf etwas oberhalb 200° (PETT, MAX POL., *C.* 1897 II, 361; *Bl.* [3] 17, 702; vgl. J., *Soc.* 77, 474, 483; MURCK, *Ar.* 286, 142) und vollständig beim Erhitzen von Pilocarpin mit Wasser im Rohr auf 180° (J., *Soc.* 77, 494) statt; erhitzt man das Hydrochlorid 1—2 Stdn. auf 225—235°, so entsteht daneben Metapilocarpin (S. 635) (PINNER, *B.* 88, 2560; vgl. MAX POL., MICHEL POL., *Bl.* [4] 31 [1922], 1204). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur Homopilomalsäure (Bd. III, S. 460) bzw. deren Lactonsäure (Homopilosäure, Bd. XVIII, S. 383) sowie Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd (PINNER, KOHLHAMMER, *B.* 88, 2360; 84, 730; Pr., SCHWAB, *B.* 85, 196; JOWETT, *Soc.* 88, 439, 450); daneben bilden sich stickstoffhaltige Produkte, aus denen das Bariumsalz einer Säure,  $\text{BaC}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}(?)$ , sowie anscheinend Methylharnstoff isoliert wurden (Pr., KOHL., *B.* 84, 733; Pr., SCHW., *B.* 85, 209). Homopilomalsäure bildet sich auch bei der Oxydation von Pilocarpin mit Wasserstoffperoxyd (Pr., KOHL., *B.* 88, 2362). Oxydation mit Permanganat in der Wärme: Pr., KOHL., *B.* 88, 1426. Bei der Oxydation mit heißer Chromschwefelsäure entsteht Pilocarpoesäure (Bd. XXV, S. 268) (Pr., KOHL., *B.* 88, 2363; Pr., SCHW., *B.* 85, 208; Pr., *B.* 88, 1519); daneben wurde in einem Fall eine Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$  (S. 635) erhalten (Pr., SCHW., *B.* 85, 2459). Beim Behandeln mit Chlor in Chloroform-Lösung bildet sich das Perchlorid des Dichlorpilocarpinhydrochlorids (S. 636) (CHASTAING, *C. r.* 100, 1593; J. 1885, 1724). Analog entsteht bei Einw. von Brom in Chloroform ( $\text{CH}_2$ , *C. r.* 97, 1435) oder besser in 80%iger Essigsäure (Pr., KOHL., *B.* 88, 1428) das Perbromid des Dibrompilocarpinhydrobromids (S. 636), während beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 100° Bromcarpensäure (Bd. XVIII, S. 384) entsteht (Pr., KOHL., *B.* 88, 1429; Pr., SCHW., *B.* 85, 205). Die Einw. von Jod in Chloroform führt zu Jodpilocarpin ( $\text{CH}_2$ , *C. r.* 100, 1594; J. 1885, 1724). Geht bei Einw. von Alkalilauge in das entsprechende pilocarpinsäure Salz (Bd. XXV, S. 188) über (HARDY, CALMELS, *Bl.* [2] 48, 221; PETT., POL., *C.* 1897 II, 132; *Bl.* [3] 17, 566; J., *Soc.* 77, 481). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Methylamin, Kohlendioxyd und Buttersäure ( $\text{CH}_2$ , *C. r.* 94, 224). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr Pilocarpinjodmethylat (HARNACK, MEYER, *A.* 204, 76).

**Physiologisches Verhalten.** Pilocarpin ist ein starkes Gift (vgl. L. LEWIN, Gifte und Vergiftungen [Berlin 1929], S. 674). In geringen Dosen wirkt es erregend auf die Nervenendigungen des parasymphathischen Systems (im Antagonismus zu Atropin, Bd. XXI, S. 29); es verursacht unter anderem äußerst starke Absonderung von Schweiß und Speichel, Erregung der Magen- und Darmperistaltik und damit oft Erbrechen und Durchfall, Uteruskontraktion und Verlangsamung der Herzstätigkeit, am Auge Pupillenverengung. Auf das Zentralnervensystem wirken geringe Dosen erregend, größere lähmend. Über die physiologischen Wirkungen von Pilocarpin vgl. R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 1071; W. E. DIXON, F. RANSOM in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 747ff.; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 525, 526. — Pilocarpin wird in der Medizin in Form des Hydrochlorids, meist subcutan verabreicht (vgl. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, S. 526). Zur Prüfung des Hydrochlorids auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 534.

**Analytisches.** Zur Charakterisierung des Pilocarpins eignet sich das Pikrat (F: 161° bis 162°, S. 635) (JOWETT, *Soc.* 77, 478). Zum Nachweis schüttelt man die mit Salzsäure eingedampfte Substanz mit einem Körnchen Kaliumdichromat, 1—2 cm<sup>3</sup> Chloroform oder Benzol und 1 cm<sup>3</sup> 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung; bei Anwesenheit von Pilocarpin wird das Chloroform bzw. Benzol blauviolett bis dunkelblau (ähnliche Färbungen geben Apomorphin, Strychnin und Antipyrin) (HELGHE, *C.* 1902 II, 146, 963; 1906 II, 462; vgl. WANGERIN, *C.* 1902 II, 660, 1009). Über weitere Farbreaktionen vgl. BARRAL, *C.* 1904 I, 1035. Über Fällungsreaktionen mit Alkaloidreagenzien vgl. V. GRAFE in ANDERHALDEN'S Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9, S. 10, 13, 24, 27. Über Reaktionen mit verschiedenen Metallsalzen und anderen Verbindungen vgl. REICHARD, *P. C. H.* 48, 417. Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids bleibt auf Zusatz von Quecksilberchlorid klar (Unterschied von Isopilocarpin) (PINNER, SCHWAB, *B.* 85, 202). Fällungsreaktion mit dem Dinatriumsalz der Methylarinsäure: VITALI, *C.* 1905 I, 1700. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 29, 984; TUNMANN, *C.* 1909 I, 1510. — Quantitative Bestimmung als Pikrolonat: MATTHEE, RAMSTEDT, *Ar.* 245, 131. Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, *Ch. Z.* 83, 1187, 1212.

**Salze und additionelle Verbindungen**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Hygroscopische Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (JOWETT, *Soc.* 77, 477), 200° (unkorr.) (PETT, MAX POLOVOVKI, *C.* 1897 I, 1213; *Bl.* [3] 17, 559). 1 Tl. löst sich bei 18° in 0,4 Tln. Wasser und in 10,4 Tln. 95%igem Alkohol (PETT., POL.; vgl. J., *C.* 1899 II, 441); fast unlöslich in Äther und Chloroform (J., *C.* 1899 II, 441).  $[\alpha]_D^{25} + 91^\circ$  (Wasser; c = 2) (PETT., POL.);  $[\alpha]_D^{25} + 91,7^\circ$  (c = 10) (J., *Soc.* 77, 477). —  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{HBr}$ . Nadein (aus Alkohol). F: 185° (korr.) (J., *Soc.* 77, 477), 178° (PETT., POL.). Schwerer löslich in Wasser als das Hydrochlorid (PETT., POL.).  $[\alpha]_D^{25} + 76^\circ$



(Wasser;  $c = 2$ );  $[\alpha]_D^{20} + 77.1^\circ$  ( $c = 10$ ) (J.). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HI$ . Vgl. dazu MEBCK, Bericht über das Jahr 1896, S. 16; C. 1897 I, 476; SPÄTH, KUNZ, B. 58, 514; BURTLES, PYMAN, ROYLANOE, Soc. 127, 584. —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HI + 2I$ . Metallglänzende, rote Krystalle. F:  $148^\circ$  (LINARIX, C. 1909 II, 1729). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HI + 4I$ . Grünlichschwarze Krystalle. F:  $135^\circ$  (L.). — Sulfat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Etwas hygroskopisch (PET., POL.). F:  $120^\circ$  (PET., POL.),  $132^\circ$  (korr.) (J., Soc. 77, 478). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.).  $[\alpha]_D^{20} + 85^\circ$  (PET., POL.);  $[\alpha]_D^{20} + 84.7^\circ$  ( $c = 7$ ) (J.). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HNO_3$ . Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F:  $178^\circ$  (korr.) (J., Soc. 77, 477),  $177-178^\circ$  (unkorr.) (PET., POL.). Löst sich bei  $20^\circ$  in 6,4 Tln. Wasser oder 269 Tln. absol. Alkohol (J.; vgl. PET., POL.).  $[\alpha]_D^{20} + 82.2^\circ$  (Wasser;  $c = 2$ ) (PET., POL.);  $[\alpha]_D^{20} + 82.9^\circ$  ( $c = 10$ ) (J.). —  $2C_{11}H_{16}O_2N_2 + AgNO_3$ . Krystalle. F:  $141^\circ$  (korr.) (J., Soc. 77, 483). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + AuCl_3$ . B. Beim Kochen des nachfolgenden Salzes mit Wasser (PET., POL.; J.) oder Alkohol (HARNACK, MEYER, A. 204, 74; J.). F:  $163^\circ$  (korr.) (J.),  $167^\circ$  (PET., POL.). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Citronengelbe Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei ca.  $100^\circ$  (PET., POL.; J.), wasserfrei zwischen  $117^\circ$  und  $130^\circ$  (J.). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HgCl_2$ . B. Beim Behandeln von Pilocarpin in wäsr. Lösung mit Quecksilberchlorid (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 202). Niederschlag. Erweicht bei  $127^\circ$ ; F:  $145^\circ$ . Löslich in heißem Wasser. —  $2C_{11}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln (aus Wasser) (HA., MEY.; PET., POL., C. 1897 II, 362; Bl. [3] 17, 704). F:  $218^\circ$  (korr.; Zers.) (J., Soc. 77, 479),  $213^\circ$  (PET., POL.). Leicht löslich in siedendem Wasser; löst sich bei  $23^\circ$  in 125 Tln. Wasser (PET., POL.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $159-160^\circ$  (PET., POL., C. 1897 I, 1213; Bl. [3] 17, 559),  $161-162^\circ$  (J., zitiert bei BURTLES, PYMAN, ROYLANOE, Soc. 127, 584). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + H[Cr(NH_4)_4(SCN)_4]$ . Rote Nadeln (aus Alkohol) (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 368). — Salicylat. Nadeln oder Blättchen. F:  $120^\circ$  (PET., POL., C. 1897 I, 1213; Bl. [3] 17, 559).  $[\alpha]_D^{20} + 62.5^\circ$ . — Verbindung mit Chininhydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). F:  $98-99^\circ$  (SOHN, D. R. P. 153787; C. 1904 II, 680; Frdl. 7, 696). Leicht löslich in Wasser. Hat bactericide Eigenschaften. — Pikrolonat  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_{10}H_8O_4N_4$ . F:  $200-205^\circ$  (Zers.) (MATTHE, RAMMSTEDT, Ar. 245, 131).

Verbindung  $C_8H_{10}O_2N_2$ . B. Entstand in einem Fall in geringer Menge neben Pilocarpoesäure bei der Oxidation von Pilocarpin mit heißer Chromschwefelsäure (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 2459). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $153^\circ$ .

Metapilocarpin  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + H_2O$  (bei  $102^\circ$ ). Zur Konstitution vgl. MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, Bl. [4] 31 [1922], 1207. — B. Neben Isopilocarpin bei 1- bis 2-stdg. Erhitzen von salzsaurem Pilocarpin auf  $225-235^\circ$  (PINNER, B. 38, 2560). — Unlöslich in Chloroform (Pr.). Die Salze sind viel leichter löslich als die des Pilocarpins und Isopilocarpins (Pr.). — Spaltet ebenso wie das Jodmethylat  $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot I$  und das Bromäthylat  $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot Br$  beim Kochen mit Kalilauge leicht Methylamin ab (Pr.). —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl$ . —  $2C_{11}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Zersetzt sich bei  $200^\circ$ .

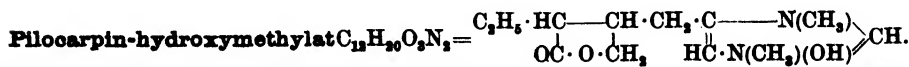
Bromcarpinsäure  $C_{10}H_{15}O_4N_2Br$  s. Bd. XVIII, S. 384.

Homopilomalsäure  $C_8H_{14}O_4$  s. Bd. III, S. 460.

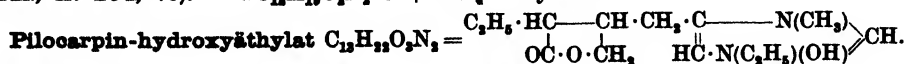
Homopilopsäure  $C_8H_{12}O_4$  s. Bd. XVIII, S. 383.

Pilocarpinsäure  $C_{11}H_{16}O_4N_2$  s. Bd. XXV, S. 188.

Pilocarpoesäure  $C_{11}H_{16}O_5N_2$  s. Bd. XXV, S. 268.



B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Pilocarpin mit Methyljodid im Rohr (HARNACK, MEYER, A. 204, 76). —  $2C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystalle.



B. Das Jodid entsteht beim Vermischen von Pilocarpin mit Äthyljodid (JOWETT, Soc. 77, 479; PINNER, SCHWARZ, B. 35, 2453; vgl. CHASTAING, C. r. 101, 507). — Das Sulfat liefert beim Kochen mit Kalilauge Methylamin, Äthylamin, Ameisensäure, geringe Mengen Homopilomalsäure (Bd. III, S. 460) und ein säureunlösliches Öl (P., SCH.). — Jodid  $C_{13}H_{22}O_2N_2 \cdot I$ . Würfel (aus Alkohol und Äther). F:  $114^\circ$  (korr.) (J.). Löslich in Wasser (P., SCH.).

Pilocarpin-hydroxypropylat  $C_{14}H_{24}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CH_2 \cdot C - N(CH_3) \\ | \quad | \quad | \quad | \\ OC \cdot O \cdot CH_2 \quad HC \cdot N(CH_3) \cdot (OH) \end{array} \rangle CH.$  — Bromid. B. Beim Erhitzen von Pilocarpin mit Propylbromid im Rohr (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 2455). — Spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge quantitativ Methylamin und Propylamin ab.



**Dichlorpilocarpin**  $C_{11}H_{14}O_2N_2Cl_2$ ,  $C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \nearrow OCl \\ \searrow OCl \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. JOWETT, *Soc.* 83, 461. — B. Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroform-Lösung von Pilocarpin unter Kühlen und unter Ausschluß von Licht und längeren Aufbewahren des entstandenen farnisartigen Perchlorids  $C_{11}H_{14}O_2N_2Cl_2 + HCl + 2Cl$  erhält man das Hydrochlorid; man zerlegt es mit Silberoxyd (CHASTAING, *C. r.* 100, 1593; *J.* 1885, 1724). — Dickflüssiges Öl. Reagiert schwach alkalisch. —  $C_{11}H_{14}O_2N_2Cl_2 + HCl$ . Blätter.

**Dibrompilocarpin**  $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$ ,  $C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \nearrow OBr \\ \searrow OBr \end{smallmatrix}$ . Zur Stellung der Bromatome vgl. JOWETT, *Soc.* 83, 461. — B. Das Perbromid des Hydrobromids (s. u.) entsteht beim Behandeln von Pilocarpin mit Brom in Chloroform (CHASTAING, *C. r.* 97, 1435) oder besser in 80%iger Essigsäure (PINNER, KOHLHAMMER, *B.* 33, 1428); man zerlegt es mit Silberoxyd (CH.), mit siedendem Wasser oder Alkohol, schwefliger Säure oder am besten mit verd. Ammoniak (P., K.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94° (P., SCHWAB, *B.* 35, 203), 95° (korr.) (J., *Soc.* 79, 597). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Wasser (P., K.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +31,2° (Alkohol;  $p = 2$ ) (P., SCH., *B.* 35, 203);  $[\alpha]_D^{25}$ : +43,6° (Alkohol;  $c = 3$ ) (J., *Soc.* 79, 597). Sehr schwach basisch (J., *Soc.* 79, 597). — Liefert beim Behandeln mit Zink und Eisessig Pilocarpin zurück (J., *Soc.* 79, 598). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz der Dibromisopilocarpinsäure (Bd. XXV, S. 188) (P., SCH., *B.* 35, 2450). Bleibt beim Kochen mit Methyljodid unverändert (J., *Soc.* 79, 597). —  $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2 + HBr + 2Br$ . Gelbrote Nadeln. F: 106° (P., K.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und warmem Eisessig, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser (P., K.).

**Jodpilocarpin**  $C_{11}H_{14}O_2N_2I$ . B. Beim Behandeln von Pilocarpin in Chloroform-Lösung mit Jod und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd (CHASTAING, *C. r.* 100, 1594; *J.* 1885, 1724). — Beinahe feste Masse.

b) **Isopilocarpidin**  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , Formel V bzw. VI auf S. 632. Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von SPÄTH, KUNZ, *B.* 58 [1925], 514, 517; N. A. PREOBRAZHENSKI, WOMPE, W. A. PREO., *B.* 66 [1933], 1191.

Sterisch dem Isopilocarpidin entsprechendes 1-Methyl-5-[5-oxo-4-äthyltetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, Isopilocarpin  $C_{11}H_{14}O_2N_2$ ,  $C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. JOWETT, *Soc.* 83, 440, 454;

$OC \cdot O \cdot CH_2$   $HO - N$ . 87, 797; LANGENBECK, *B.* 57 [1924], 2072; TSCHITSCHIBABIN, N. A. PREOBRAZHENSKI, *B.* 63 [1930], 460; N. A. PR., WOMPE, W. A. PR., *B.* 66 [1933], 1187. — V. In den Jaborandiblättern, den Blättern verschiedener Pilocarpus-Arten (J., *Soc.* 77, 476, 487; vgl. PETIT, POLONOVSKI, *Bl.* [3] 17, 556, 560, 566). — B. Isopilocarpin entsteht aus Pilocarpin infolge partieller Isomerisation beim Destillieren unter vermindertem Druck (J., *Soc.* 77, 479), in größerer Menge beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung (PET., POL., *C.* 1897 I, 1126; *Bl.* [3] 17, 557) oder mit Natronlauge (PET., POL., *C.* 1897 II, 361; *Bl.* [3] 17, 702) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Säure. Dieselbe Umwandlung findet bei  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Pilocarpinhydrochlorids auf etwas oberhalb 200° (PET., POL., *C.* 1897 II, 361; *Bl.* [3] 17, 702; vgl. J., *Soc.* 77, 474, 483) und in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen von Pilocarpin mit Wasser im Rohr auf 180° statt (J., *Soc.* 77, 494).

Sehr hygroskopische Prismen (PETIT, POLONOVSKI, *Bl.* [3] 17, 561).  $Kp_{10}$ : 261° (JOWETT, *Soc.* 77, 486). Löslich in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis, sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Ligroin (PET., POL.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +50° (Wasser;  $c = 2$ ) (PET., POL.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +42,9° (Wasser;  $c = 12$ ) (J.). Absorptionsspektrum des Nitrats in wäßr. Lösung: JOWETT, *Soc.* 83, 453. — Bei der Oxydation von Isopilocarpin mit Permanganat-Lösung in der Wärme erhält man Homopilocarpinsäure (Bd. III, S. 460) (JOWETT, *Soc.* 79, 1333) und Pilopsäure (Bd. XVIII, S. 376) (J., *Soc.* 77, 856; 79, 1335); daneben bilden sich Ammoniak, Methylamin (J., *Soc.* 77, 495), Essigsäure (J., *Soc.* 77, 855), Propionsäure (J., *Soc.* 79, 1333) und Oxalsäure (PINNER, SCHWAB, *B.* 35, 197). Isopilocarpin wird von heißer Chromschwefelsäure nur langsam angegriffen (J., *Soc.* 79, 600; PR., SCHW., *B.* 35, 207). Ist beständig gegen Reduktionsmittel wie siedende rauchende Jodwasserstoffsäure, Zink und Eisessig oder Natrium in siedendem Amylalkohol (J., *Soc.* 79, 601) und ist auch elektrolitisch nicht reduzierbar (J., *Soc.* 83, 451). Bei der Bromierung in Wasser, Eisessig oder Chloroform entsteht Dibromisopilocarpin (S. 638) bzw. dessen Perbromid (J., *Soc.* 79, 584); in 80%iger Essigsäure erhält man als Hauptprodukt ebenfalls Dibromisopilocarpin neben geringen Mengen eines Bromisopilocarpins (F: 164°) (S. 637) und einer Säure

$C_{11}H_{15}O_2N_2$  (Isopillocarpininsäure?; vgl. Dibromisopillocarpininsäure, S. 689) (J., Soc. 79, 582), während beim Erhitzen von Isopillocarpin mit Brom und Wasser unter Druck auf 100° hauptsächlich Oxydation zu Dibromisopillocarpininsäure und anscheinend Bromisopillocarpininsäure  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$  (nicht rein erhalten) sowie Ammoniak und Methylamin erfolgt (J., Soc. 79, 584; PINNER, SCHWARZ, B. 35, 206; Pr., B. 38, 1517, 1526); daneben entstand zuweilen das Perbromid eines Bromisopillocarpins (s. u.) (Pr., B. 38, 1529). Isopillocarpin bildet bei Einw. von Alkalilauge die entsprechenden Salze der Isopillocarpininsäure (Bd. XXV, S. 188) (PETIT, POLONOVSKI, C. 1897 II, 132; Bl. [3] 17, 566; Pr., Schw., B. 35, 201), die beim Zerlegen mit Säure Isopillocarpin (Pr., Schw., B. 35, 201), daneben auch geringere Mengen Pilocarpin (J., Soc. 87, 798) zurückliefern. Bei der Destillation mit Natronkalk und Calciumhydroxyd erhält man Ammoniak, Methylamin, 1-Methylimidazol, 1,5-Dimethylimidazol und 1-Methyl-5-n-amyliimidazol (J., Soc. 83, 442; vgl. AKABORI, NUMANO, B. 66 [1933], 159). Isopillocarpin gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Ammoniak, Methylamin (J., Soc. 77, 496, 859) und Buttersäure (J., Pr. chem. Soc. 20, 14). Bleibt bei längerem Kochen mit Benzoylchlorid unverändert (Pr., Schw., B. 35, 2442). — Die physiologische Wirkung des Isopillocarpins ist ähnlich der des Pilocarpins, aber bedeutend schwächer (MARSHALL, J. Physiology 31 [1904], 121; vgl. a. W. E. DIXON, F. RANSOM in HEFFTER'S Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, Tl. 2 [Berlin 1924], S. 782). — Die wäsr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Quecksilberchlorid einen öligen Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird (Unterschied von Pilocarpin) (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 202). Nachweis von Isopillocarpin neben Pilocarpin: PET., POL., C. 1897 II, 131; Bl. [3] 17, 565.

Salze: PETIT, POLONOVSKI, C. 1897 I, 1213; Bl. [3] 17, 561; JOWETT, Soc. 77, 484. —  $C_{11}H_{15}O_2N_2 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Blätter (aus Alkohol + Äther). Schmilzt wasserhaltig bei 124° (Pr., Po.), 127° (korr.) (J.), wasserfrei bei 161° (Pr., Po.), 159° (korr.) (J.). Löst sich bei 18° in 0,27 Tln. Wasser oder in 2,1 Tln. 95%igem Alkohol (Pr., Po.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +38,8° (c = 5) (J.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +37,3° (c = 2) (Pr., Po.). —  $C_{11}H_{15}O_2N_2 + HBr$ . Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 143° (Pr., Po.), 147° (korr.) (J.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (Pr., Po.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +32,6° (Pr., Po.), +32,8° (c = 2) (J.). —  $C_{11}H_{15}O_2N_2 + HNO_3$ . Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schuppen (aus Alkohol). F: 158° (Pr., Po.), 159° (korr.) (J.). Löslich in 8,4 Tln. Wasser von 19°, in 357 Tln. absol. Alkohol bei 20° (J.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +38,5° (Wasser; c = 2) (Pr., Po.);  $[\alpha]_D^{20}$ : +35,7° (c = 7) (J.), +36,4° (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 201). —  $C_{11}H_{15}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 160° (Pr., Po.), 158–159° (korr.) (J.). Geht beim Kochen mit Wasser in das nachfolgende Salz über (Pr., Po.; J.). —  $C_{11}H_{15}O_2N_2 + AuCl_3$ . Gelbe Blätter. F: 190° (Pr., Po.), 185–186° (korr.) (J.). —  $C_{11}H_{15}O_2N_2 + HgCl_2$ . Krystalle (aus Wasser). F: 164° (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 202). —  $2C_{11}H_{15}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen. F: 226–227° (korr.; Zers.) (J.), 222–224° (Pr., Po., C. 1897 II, 362; Bl. [3] 17, 704). Bei 23° lösen sich in 100 cm³ Wasser 0,4 g (Pr., Po.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 161° (korr.) (J.), 160–161° (Pr., Po., C. 1897 I, 1213; Bl. [3] 17, 562). — Salicylat. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 99° (Pr., Po., C. 1897 I, 1213; Bl. [3] 17, 562).  $[\alpha]_D^{20}$ : +30°.

Dibromisopillocarpininsäure  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br_2$  s. S. 689.

Homopillocarpinsäure  $C_9H_{11}O_2$  s. Bd. XVIII, S. 383.

Isopillocarpinsäure  $C_{11}H_{15}O_2N_2$  s. Bd. XXV, S. 188.

Isopillocarposäure  $C_{11}H_{15}O_2N_2$  s. Bd. XXV, S. 268.

Pilopsäure  $C_7H_{11}O_4$  s. Bd. XVIII, S. 376.

Isopillocarpin - hydroxymethylat  $C_{11}H_{15}O_2N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OC \cdot O \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot (OH) \cdot CH_2$ . B. Das Jodid entsteht aus Isopillocarpin und Methyljodid ohne Lösungsmittel (JOWETT, Soc. 77, 485) oder in heißem Methanol (PETIT, POLONOVSKI, C. 1897 I, 1214; Bl. [3] 17, 563). — Einw. von Silberoxyd auf das Jodid: J., Soc. 77, 853; vgl. PINNER, SCHWARZ, B. 35, 2442. Beim Erhitzen des Jodids mit Kalilauge im Rohr auf 150–180° wird Methylamin abgespalten (J., Soc. 77, 497, 854). — Jodid  $C_{11}H_{15}O_2N_2 \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol). F: 114° (korr.) (J., Soc. 77, 485). Unlöslich in Chloroform und Äther, leicht löslich in Wasser (PET., POL.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +30,4° (c = 3) (J., Soc. 77, 485);  $[\alpha]_D^{25}$ : +26° (PET., POL.). — Chloroplatinat  $2C_{11}H_{15}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Würfel (aus angesäuertem Wasser). F: 218° (korr.) (JOWETT, Soc. 77, 853). — Pikrat. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 136° (korr.) (J., Soc. 77, 853; 83, 451).

Bromisopillocarpin  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$ .

a) Präparat von Jowett. B. Beim Bromieren von Isopillocarpin in 80%iger Essigsäure in geringer Menge neben anderen Produkten (JOWETT, Soc. 79, 582). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (korr.).

b) Präparat von Pinner. *B.* Das Perbromid entstand in zwei Fällen bei der Darstellung von Dibromisopilocarpinsäure aus Isopilocarpin und Brom in Wasser bei 100° (PINNER, *B.* 38, 1529). —  $C_{11}H_{14}O_4N_2Br + HBr + 2Br$ . Krystalle (aus Alkohol + Eisessigester). *F*: 123°; zersetzt sich von 165° an. Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol in der Wärme sowie in Eisessigester, schwer in Äther. Bleibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser unverändert.

Dibromisopilocarpin  $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2 = C_2H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup \\ OC \cdot O \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_2) \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ BrC \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CBr \end{array}$ . Zur Stellung der Brom-Atome vgl. JOWETT, *Soc.* 83, 461. — *B.* Aus Dibromisopilocarpinsäure (Bd. XXV, S. 188) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Säuren (PINNER, SCHWAB, *B.* 35, 2450). Das Perbromid (s. u.) entsteht beim Bromieren von Isopilocarpin in Wasser, Chloroform oder Eisessig; man zerlegt es mit starkem Ammoniak (JOWETT, *Soc.* 79, 582, 585). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 135° (korr.) (J.), 133° (Pr., SCHW., *B.* 35, 205). Fast unlöslich in Wasser; kaltem Alkohol und Äther, leichter löslich in heißem Alkohol oder Aceton (J.). Löslich in starken Säuren (J.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Pilopsäure (Bd. XVIII, S. 376), Pilopininsäure (s. u.), Methylamin und Ammoniak (J.). Wird durch Natrium in siedendem Amylalkohol oder durch Zink in Eisessig zu Isopilocarpin reduziert (J.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz der Dibromisopilocarpinsäure (Bd. XXV, S. 188) (Pr., SCHW., *B.* 35, 2450). Bleibt beim Kochen mit verd. Säuren unverändert (J.). —  $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2 + HBr + 2Br$ . Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). *F*: 165° (korr.) (J.), 164° (Pr., SCHW., *B.* 35, 203). Verliert an der Luft und in Lösung leicht Brom (J.).

Pilopininsäure (pilopinic acid)  $C_9H_{11}O_4N(?)$ . *B.* Neben Pilopsäure in geringer Menge bei der Oxydation von Dibromisopilocarpin mit Kaliumpermanganat (JOWETT, *Soc.* 79, 587, 589). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). *F*: 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ : -13,6° (Alkohol;  $c = 6$ ). — Liefert bei weiterer Oxydation mit Permanganat Pilopsäure (Bd. XVIII, S. 376), Kohlendioxyd und Ammoniak. —  $Ba(C_9H_{11}O_4N)_2$ . Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Pilopininsäure-äthylester  $C_{11}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_9H_{11}O_3N$ . Öl. *Kp*<sub>15</sub>: 262° (J., *Soc.* 79, 588). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Ist nicht basisch.

## 5. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-8} O_2 N_2$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_7H_8O_2N_2$ .

1. 6-Oxo-dihydro-4.5-benzo-1.2.3-oxdiazin  $C_7H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

2(oder 3)-Benzolsulfonyl-6-oxo-dihydro-4.5-benzo-1.2.3-oxdiazin, Anhydro-2-[β-oxy-β(oder α)-benzolsulfonyl-hydrasino]-benzoesäure}  $C_{12}H_{10}O_4N_2S =$   
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \cdot O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ NH \cdot N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$  oder  $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ . Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton und Eisessigester bestimmt (HANTZSCH, SINGER, *B.* 30, 317). — *B.* Beim Behandeln von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) mit Benzolsulfinsäure in Wasser oder besser in Natriumacetat-Lösung (H., S.; H., GLOGAUER, *B.* 30, 2554). — Krystallpulver (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 169–170°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessigester und Aceton, sehr schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120–130° Salicylsäure. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr erhält man Phenol. Zersetzung durch Alkalilaugen und durch Ammoniak: H., S.

2(oder 3)-p-Toluolsulfonyl-6-oxo-dihydro-4.5-benzo-1.2.3-oxdiazin, Anhydro-2-[β-oxy-β(oder α)-p-toluolsulfonyl-hydrasino]-benzoesäure}  $C_{14}H_{12}O_4N_2S =$   
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \cdot O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ NH \cdot N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  oder  $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \end{array}$ . *B.* Beim Behandeln von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) mit p-Toluolsulfinsäure in Wasser oder in Natriumacetat-Lösung (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* 30, 2558). — Krystalle (aus Eisessig oder Eisessigester). *F*: 186° (Zers.) (H., G.; H., *B.* 31, 638 Ann. 1). — Liefert bei Einw. von Alkalilaugen p-Toluolsulfinsäure und Salicylsäure (H., G.).

2. 5(bzw. 3)-Oxo-3(bzw. 5)-α-furyl-pyrazolin, 3(bzw. 5)-α-Furyl-pyrazolon-(5 bzw. 3)  $C_7H_8O_2N_2 =$   $\begin{array}{c} H_2C \quad C \quad C \cdot O \cdot CH \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot NH \cdot N \quad HC \quad CH \end{array}$  bzw.  
 $\begin{array}{c} HO \quad C \quad C \cdot O \cdot CH \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot NH \cdot NH \quad HC \quad CH \end{array}$  bzw. desmotrope Oxy-Formen. *B.* Aus Furfurolessigsäure-äthyl-

ester (Bd. XVIII, S. 408) beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in verdünnter alkoholischer Lösung oder mit Hydrazinhydrat-Lösung (TORREY, ZANETTI, *Am. Soc.* 30, 1242; *Am.* 44, 412). — Tafeln (aus verd. Methanol). Beginnt bei ca. 200° sich zu zersetzen; F: 223°. Löslich in Methanol, Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Äther und Wasser. Die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Benzaldehyd in Eisessig 4-Benzal-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5) (S. 656). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid in geringem Überschuß erhält man 1-Acetyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5) (s. u.), beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin 1,2-Diacetyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)(?) (s. u.). Bei Einw. von Phenylisocyanat in Benzol entsteht 1-Anilinoformyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)(?) (s. u.). — Pikrat  $C_6H_5O_4N_3 + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). Zersetzt sich bei 192°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)  $C_{11}H_{10}O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} H_2C \text{---} C \text{---} C \text{---} O \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \quad HC \text{---} CH \end{array}$$
 bezw. desmotrope Formen. B. Durch Erwärmen von Furfuroylessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (SANDELIN, *B.* 33, 493; TORREY, ZANETTI, *Am.* 36, 541; 44, 416). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (S.; T., Z.). Leicht löslich in Alkalilauge, schwer in konz. Säuren (T., Z.). — Liefert beim Behandeln mit siedendem Acetanhydrid 1-Phenyl-2-acetyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)(?) (s. u.) (T., Z.). Bei Einw. von Benzoylchlorid auf die Lösung in Natronlauge entsteht 1-Phenyl-5-benzoyloxy-3- $\alpha$ -furyl-pyrazol(?) (S. 604) (T., Z.).

1-Acetyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)  $C_9H_8O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} H_2C \text{---} C \text{---} C \text{---} O \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \quad HC \text{---} CH \end{array}$$
 bezw. desmotrope Formen. B. Aus 3- $\alpha$ -Furyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit Acetanhydrid in geringem Überschuß (TORREY, ZANETTI, *Am. Soc.* 30, 1243; *Am.* 44, 413). — Nadeln. F: 153—154°. Löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Ligroin, unlöslich in Äther und Wasser.

1-Phenyl-2-acetyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)(?)  $C_{11}H_{10}O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} HC \text{---} C \text{---} C \text{---} O \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CO \cdot CH_3 \quad HC \text{---} CH \end{array}$$
 (?). B. Beim Lösen von 1-Phenyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5) in siedendem Acetanhydrid (TORREY, ZANETTI, *Am.* 36, 542; 44, 417). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). Schmilzt unscharf bei 69—72°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in kaltem Ligroin.

1,2-Diacetyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)(?)  $C_{11}H_{10}O_4N_3 =$  
$$\begin{array}{c} HC \text{---} C \text{---} C \text{---} O \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CO \cdot CH_3 \quad HC \text{---} CH \end{array}$$
 (?). B. Bei Einw. von Acetylchlorid auf 3- $\alpha$ -Furyl-pyrazolon-(5) in Pyridin (TORREY, ZANETTI, *Am. Soc.* 30, 1243; *Am.* 44, 413). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Anilinoformyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)(?)  $C_{14}H_{11}O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} H_2C \text{---} C \text{---} C \text{---} O \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ OC \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N \quad HC \text{---} CH \end{array}$$
 (?) bezw. desmotrope Formen. B. Bei Einw. von Phenylisocyanat auf eine Benzol-Suspension von 3- $\alpha$ -Furyl-pyrazolon-(5) (TORREY, ZANETTI, *Am. Soc.* 30, 1243; *Am.* 44, 414). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 192°. Löslich in heißem Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

1-Phenyl-4-nitroso-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)  $C_{11}H_9O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} ON \text{---} HC \text{---} C \text{---} C \text{---} O \text{---} CH \\ | \quad | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \quad HC \text{---} CH \end{array}$$
 Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolin, S. 681.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_6O_2N_3$ .

1. 5-Oxo-3-phenyl-1,2,4-oxdiazolidin, 3-Phenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5) 
$$\begin{array}{c} HN \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_8H_6O_2N_3 = OC \cdot O \cdot NH \end{array}$$

2-Methyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5)  $C_{15}H_{11}O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von N-Methyl-isobenzaldoxim (S. 22) mit Phenylisocyanat in Benzol (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2815; BROCKMANN, *A.* 365, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (G., K.); B.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (G., K.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (G., K.). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol erhält man N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin (Bd. XII, S. 265) (B.).

**2-Äthyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{18}H_{15}O_2N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot N - \text{CH} \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot N \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BECKMANN, B. 27, 1957. — B. Aus N-Äthyl-isobenzaldoxim (S. 23) und Phenylisocyanat in Benzol (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2815). — Nadelp. (aus Alkohol). F: 116–117° (G., K.). Schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Ligroin (G., K.).

**2,3,4-Triphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{26}H_{19}O_2N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot N - \text{CH} \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot N \cdot C_6H_5$ . Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Text bei N-Phenyl-isobenzaldoxim, S. 23.

**2-Benzyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{21}H_{19}O_2N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot N - \text{CH} \cdot C_6H_5$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot N \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus N-Benzyl-isobenzaldoxim (S. 24) beim Erwärmen mit 1 Mol Phenylisocyanat auf 60–100° oder beim Behandeln mit Phenylisocyanat in Benzol bei Zimmertemperatur (BECKMANN, B. 23, 1683, 3335; 27, 1957; B., FELLRATH, A. 273, 28; GOLDSCHMIDT, B. 23, 2748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (G.), 122° (B., B. 23, 3336). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (B., B. 23, 3335). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Benzaldehyd, Anilin, Kohlendioxyd und Ammoniak (G.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° erhält man Benzalanilin (B., B. 23, 3338). Bei Einw. von überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol erhält man N-Phenyl-N'-benzylbenzamidin (Bd. XII, S. 1045) (B., B. 23, 3337; 27, 1957; B., F., A. 273, 29).

**2-Methyl-4-phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot N - \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot N \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. BECKMANN, B. 27, 1957. — B. Aus N-Methyl-3-nitro-isobenzaldoxim (S. 29) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2816). — F: 139° (G., K.).

**2-Äthyl-4-phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{17}H_{15}O_4N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot N - \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot N \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. BECKMANN, B. 27, 1957. — B. Aus N-Äthyl-3-nitro-isobenzaldoxim (S. 30) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2816). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (G., K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

**4-Phenyl-2-benzyl-3-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{21}H_{17}O_4N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot N - \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot N \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BECKMANN, B. 27, 1957. — B. Aus N-Benzyl-3-nitro-isobenzaldoxim (S. 30) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2816). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158–159° (G., K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin.

**2. 5-Oxo-2-phenyl-1,3,4-oxdiazolidin, 2-Phenyl-1,3,4-oxdiazolidon-(5)**  
 $C_8H_9O_2N_2 =$   
 $\text{HN} - \text{NH}$   
 $\text{OC} \cdot O \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5$

**2,3-Diphenyl-1,3,4-thiodiazolidon-(5)-anil, 5-Phenylimino-2,3-diphenyl-1,3,4-thiodiazolidin bzw. 5-Anilino-2,3-diphenyl-1,3,4-thiodiazolin**  $C_{20}H_{17}N_2S =$   
 $\text{HN} - \text{N} \cdot C_6H_5$  bzw.  $\text{N} - \text{N} \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>. B. Das Hydrochlorid entsteht  $C_6H_5 \cdot N : C : S \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5$  beim Behandeln von 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure (BUSCH, REDDER, B. 30, 852). — Braunrote Masse. F: 105–106° (B., R.). Löslich in Äther und Benzol mit dunkelroter, in Alkohol mit orangeroter Farbe (B., R.). — Geht in alkoh. Lösung in der Wärme in 1,4,5-Triphenyl-3,5-endothio-1,2,4-triazolin (Syst. No. 4671) über (B., R.; B., HOLMANN, B. 24, 324). —  $C_{20}H_{17}N_2S + \text{HCl}$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 240° zu einem roten Öl (B., R.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

<sup>1)</sup> Der Verbindung wird nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BUSCH (J. pr. [2] 124 [1930], 301) die Zusammensetzung  $C_{20}H_{15}N_2S$  und die Konstitution  $C_6H_5 \cdot N - \text{N} - \text{C} \cdot C_6H_5$  zugeschrieben.

3-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-1.3.4-thiodiasolidon-(5)-anil, 3-Phenyl-5-phenylimino-2-[3-nitro-phenyl]-1.3.4-thiodiasolidin bzw. 3-Phenyl-5-anilino-2-[3-nitro-phenyl]-1.3.4-thiodiasolidin  $C_{20}H_{14}O_2N_4S = \begin{matrix} \text{HN} & \text{---} & \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \cdot \text{N} & \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$  bzw.

$\begin{matrix} \text{N} & \text{---} & \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \cdot \text{NH} & \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ <sup>1</sup>). B. Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 3-Nitro-benzaldehyd mit 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und alkoh. Salzsäure (BUSCH, RIDDER, B. 30, 854). —  $C_{20}H_{14}O_2N_4S + \text{HCl}$ . Gelbe Nadeln. F: 203°.

5-Thion-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiasolidin bzw. 5-Mercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiasolidin  $C_{24}H_{18}N_2S_2 = \begin{matrix} \text{HN} & \text{---} & \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | & & | \\ \text{SC} \cdot \text{S} & \cdot \text{CH} & \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} \text{N} & \text{---} & \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | & & | \\ \text{HS} \cdot \text{C} & \cdot \text{S} & \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  B. Aus dem

Kaliumsalz der Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure (Bd. XV, S. 299) beim Kochen mit Benzaldehyd und alkoh. Kalilauge (BUSCH, B. 28, 2643; D. R. P. 85568; *Frdl.* 4, 1327). — Krystalle (aus Benzol). F: 156,5°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Jod in Alkohol Bis-[4.5-diphenyl-1.3.4-thiodiazoliny-(2)]-disulfid (S. 605). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Alkohol erhält man 5-Methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 604). —  $\text{NaC}_{24}H_{18}N_2S_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Silbergänzende Blättchen (aus verd. Natronlauge). Wird beim Aufbewahren gelb. Erweicht bei 100° unter Gelbfärbung. — Kaliumsalz. Nadeln. Schmilzt bei 210° zu einem braunen Öl.

3. 2'-Oxo-5.4'-dimethyl-[(1.2-pyrano)-6.5':3.4-pyrazol]<sup>1</sup>), 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)]<sup>2</sup>), Lacton der β-[5(bzw. 3)-Oxy-3(bzw. 5)-methyl-pyrazolyl-(4)]-crotonsäure

$C_8H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C}(\text{CH}_3) & \text{---} & \text{CH} \\ & & | & & | & & \\ & & \text{N} & \text{---} & \text{NH} & \text{---} & \text{O} & \text{---} & \text{OO} \end{matrix}$  B. Beim Behandeln von überschüssigem Acetessigester mit Hydrazinhydrat (ROSENGARTEN, A. 279, 242). Aus dem Azin des Acetessigesters (Bd. III, S. 658) beim Erhitzen auf 160—180° (WOLFF, B. 37, 2830; 38, 3039; W., SCHREINER, B. 41, 553). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Benzhydrazid auf 175° oder von Acetessigsäureäthylester-benzoylhydrazon auf 130—140° (BÜLOW, SCHAUB, B. 41, 1947; vgl. auch STRUVE, J. pr. [2] 50, 309). Neben anderen Produkten aus dem Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Oxalsäuredihydrazids (Bd. III, S. 657) beim Erhitzen auf 185—187° (BÜ., LOBECK, B. 40, 713) sowie aus dem Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids (Bd. III, S. 658) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BÜ., BOZENHARDT, B. 42, 4797). Entsteht auch beim Erhitzen von 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit Acetessigester auf 160—180° (W., B. 38, 3039; BÜ., L., B. 40, 715; vgl. auch STOLLÉ, B. 38, 3025). Aus 3-Methyl-4-[carboxy-isopropenyl] (oder isopropyliden)-pyrazolon-(5) vom Schmelzpunkt 145° (Bd. XXV, S. 222) beim Erwärmen mit 5%iger Salzsäure (W., SCHR.). Aus 3-Methyl-4-[carbäthoxy-isopropenyl] (oder isopropyliden)-pyrazolon-(5) (Bd. XXV, S. 222) beim Erhitzen auf ca. 195° (W., B. 38, 3038; BÜ., Bo.) sowie beim Behandeln mit 10%iger Soda-Lösung (W., SCHR.). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 246° (W., B. 38, 3039), 247° (BÜ., L.). Fast unzersetzt destillierbar (BÜ., L.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W., B. 38, 3039), löslich in siedendem Eisessig (BÜ., L.). Unlöslich in Soda-Lösung (W., B. 38, 3039). Löst sich leicht in Natronlauge und wird bei sofortigem Ansäuern unverändert wieder ausgeschieden; beim Stehenlassen der alkal. Lösung erfolgt Aufspaltung des Lactonrings (W., B. 38, 3039; vgl. Bd. XXV, S. 222 Anm.). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge 3-Methyl-pyrazolon-(5), Aceton und Kohlendioxyd (W., B. 38, 3039). Bei Einw. von Brom in Eisessig oder Chloroform entstehen gelbe Krystalle, die beim Behandeln mit Wasser oder Soda-Lösung in 3-Brom-4.5'-dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)] (S. 642) übergehen (W., SCHR.). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man ein Monoacetylderivat (s. u.) (W., SCHR.).

Monoacetylderivat  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_8H_8O_2N_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ . B. Aus 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)] beim Kochen mit Acetanhydrid (WOLFF, SCHREINER, B.

<sup>1</sup>) Der Verbindung wird nach dem Literatur-Schlustermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BUSCH (J. pr. [2] 124 [1930], 307) die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_2N_4S$  und die

Konstitution  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 & \cdot \text{N} & \text{---} & \text{C} & \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ & & & | & \\ & & & \text{N} & \cdot \text{N} & \cdot \text{C} & \cdot \text{S} \end{matrix}$  zugeschrieben.

<sup>2</sup>) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

41, 553). — Nadeln (aus Benzol). F: 184°. — Bei Einw. von heißer konzentrierter Salzsäure wird der Acetylrest wieder abgespalten.

**2'-Phenyl-4,5'-dimethyl-[pyrazolo-4',3':5,6-py-ron-(2)]**  $C_{14}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2,5 Mol Acetessigester mit 1 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (STOLLÉ, B. 38, 3027). Beim Erhitzen von Acetessigester mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) auf 140° (KWOBB, A. 288, 182). Aus  $\beta$ -[1-Phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(4)]-crotonsäure-äthylester (oder  $\beta$ -[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-buttersäure-äthylester) (Bd. XXV, S. 222) beim Erhitzen auf 150° (Str.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Kn.; Str.).  $Kp_{12}$ : ca. 235° (Str.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (Kn.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilauge; löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure (Kn.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropenyl (oder isopropyliden)-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 97) (Str., B. 38, 3024). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° sowie beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig erhält man 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Kn.).

**2'-[2,4-Dimethyl-phenyl]-4,5'-dimethyl-[pyrazolo-4',3':5,6-py-ron-(2)]**  $C_{14}H_{15}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Acetessigester mit 2,4-Dimethyl-phenylhydrazin (KLAUBER, M. 12, 213). — Krystalle. F: 203°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Xylol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Alkalien oder besser mit verd. Salzsäure im Rohr auf 140–150° 1-[2,4-Dimethyl-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 130° erhält man 1-[2,4-Dimethyl-phenyl]-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5).

**3-Brom-4,5'-dimethyl-[pyrazolo-4',3':5,6-py-ron-(2)]**  $C_8H_7O_2N_2Br$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Aus 4,5'-Dimethyl-[pyrazolo-4',3':5,6-py-ron-(2)] bei Einw. von Brom in Chloroform oder Eisessig und Behandlung der entstandenen gelben Krystalle mit Wasser oder Soda-Lösung (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 553). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 218°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Natronlauge und in konz. Salzsäure, schwer in Soda-Lösung. — Liefert mit 5%iger Natronlauge bei längerem Stehenlassen oder kurzem Erwärmen 3-Methyl-4-[carboxy-isopropenyl (oder isopropyliden)]-pyrazolon-(5) vom Schmelzpunkt 145° (Bd. XXV, S. 222).

**4. 2'-Oxo-5,6'-dimethyl-[(1,2-pyrano)-4',3':3,4-pyrazol]<sup>1)</sup>, 6,5'-Dimethyl-[pyrazolo-4',3':3,4-py-ron-(2)]<sup>1)</sup>**  $C_8H_7O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

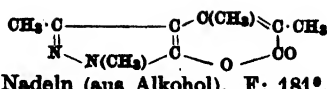
**2'-Phenyl-6,5'-dimethyl-[pyrazolo-4',3':3,4-py-ron-(2)]**, „Anhydro-dehydracet-säurephenylhydrason“  $C_{14}H_{13}O_2N_2$ , s. obestehende Formel (R =  $C_6H_5$ ). Zur Konstitution vgl. BENARY, B. 48 [1910], 1072. — B. Aus dem Monophenylhydrason der Dehydracet-säure (Bd. XVII, S. 564) beim Erwärmen mit Acetylchlorid in Äther oder mit alkoh. Salzsäure (STOLLÉ, B. 38, 3029). Durch längeres Erhitzen von Dehydracet-säure mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (Str.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (Str.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien (Str.).

**3. 2'-Oxo-5,3',4'-trimethyl-[(1,2-pyrano)-6',5':3,4-pyrazol]<sup>1)</sup>, 3,4,5'-Tri-methyl-[pyrazolo-4',3':5,6-py-ron-(2)]<sup>1)</sup>**, Lacton der  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -[5 (bezw. 3)-oxy-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazolyl-(4)]-acrylsäure  $C_{11}H_{11}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 1 Tl. 3 (bezw. 5)-Methyl-pyrazolon-(5) (bezw. 3) mit 2 Tln.  $\alpha$ -Methyl-acetessigester auf 180° (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 554). — Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure, schwer in Soda-Lösung. — Bei längerer Einw. von kalter überschüssiger Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazolinyl-(4)]-crotonsäure oder  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-buttersäure (Bd. XXV, S. 224). — Natriumsalz. Schwer löslich.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbzeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



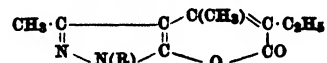
**3.4.2.5'-Tetramethyl-[pyrasolo-4':3':5.6-pyron-(2)]**  $C_{16}H_{14}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-pyrazolon-(5) mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester auf 150–180° (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge.



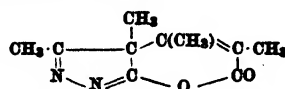
#### 4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_3N_2$

1. 8'-Oxo-5,4'-dimethyl-3'-äthyl-[(1,2-pyrano)-6',5':3,4-pyrazol]<sup>1</sup>, 4,5'-Dimethyl-3-äthyl-[pyrazolo-4',3':5,6-pyron-(2)]<sup>1</sup>, Lacton der β-Methyl-α-äthyl-β-(5(bzw. 3)-oxy-3(bzw. 5)-methyl-pyrazolyl-(4)]-acrylsäure C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel (R = H).

2'-Phenyl-4,5'-dimethyl-3-äthyl-[pyrazolo-4,3':5,6-pyron-(2)]  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel (R =  $C_2H_5$ ). B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und  $\alpha$ -Äthyl-acetessigester bei 160° (STOLLE, B. 38, 3029). — Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, unlöslich im Wasser, Säuren und Alkalien.

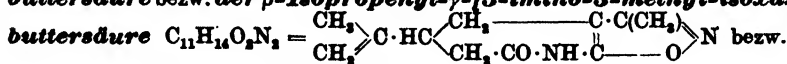


2. **Lacton der  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -[5-oxo-3,4-dimethyl-pyrazolentiny]- (4)]-acrylsäure**  $C_{16}H_{24}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEIDEL, THIER, UBER, DITTMER, B. 68 [1935], 1918. — B. Beim Erhitzen des Azins des  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylesters auf 200—230° (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 555). Aus 3,4 (bezw. 4,5)-Dimethyl-pyrazolon-(5 bzw. 3) beim Erhitzen mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylester im Rohr auf 220° oder, in geringer Menge, beim Erhitzen mit Acetessigester (W., SCH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 178° (W., SCH.). Sehr schwer löslich in Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure, sehr schwer in Soda-Lösung (W., SCH.). — Beim Behandeln mit Natronlauge oder Barytwasser entsteht  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-oxo-3,4-dimethyl- $\Delta^3$ -pyrazoliny]- (4)]-crotonsäure (Bd. XXV, S. 224) (W., SCH.).



### 5. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_2N_2$

1. **Lactam der  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure** bzw. **der  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazolnyl-(4)]-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3) \text{N}$  bzw.



$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N}.$$

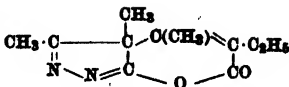
Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem 6-Cyan-dihydrocarvon (Bd. X, S. 640) und Amylnitrit in Natriumäthylat-Lösung bei 0° (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* 91, 981; vgl. L.; W.; *Soc.* 91, 1920). Aus linksdrehender  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-buttersäure (S. 340) beim Erhitzen unter vermindertem Druck, beim Kochen mit Eisessig oder beim Behandeln mit Acetanhydrid, Acetylchlorid oder Phosphorchlorid (L., W., *Soc.* 91, 985). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 138—139°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Benzol, löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther; löslich in Natronlauge.  $[\alpha]_D^{25} + 121^\circ$  (Alkohol;  $c = 4$ ). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung und Brom in Eisessig. Beim Behandeln mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur entsteht rechtsdrehendes [5-Oxo-2,2-dimethyl-tetrahydrofuryl-(3)]-[5-imino-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-methan (S. 514). Bei zweitägigem Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 2,3,6-Trimethylbenzoesäure. Verhalten gegen konz. Bromwasserstoffsäure s. u. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht linksdrehende  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-imino-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-buttersäure. Beim Kochen mit Natronlauge und Ferrohydroxyd wird Ammoniak entwickelt. Beim Erwärmen mit äquimolekularen Mengen Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht  $\beta$ -Isopropenyl- $\gamma$ -[5-methylimino-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-buttersäure (S. 341).

Verbindung  $C_{11}H_{14}O_2N_2$ . B. Aus dem vorangehenden Lactam beim Lösen in kalter konzentrierter Bromwasserstoffsäure (LAPWORTH, WHEELER, *Soc.* 91, 982). — Kristallpulver (aus Alkohol oder Benzol). Wird bei 160° gelb; F: 180°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $> +200^\circ$  (L., W., *Soc.* 91, 1923). Löslich in kalter Natronlauge.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



2. Lacton der  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl- $\beta$ -[5-oxo-3,4-dimethyl-pyrazolentnyl-(4)]-acrylsäure  $C_{11}H_{14}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEIDEL, THIER, UBER, DITTMER, B. 68 [1935], 1918. — B. Beim Erhitzen von 3,4-(bzw. 4,5)-Dimethyl-pyrazolon-(5 bzw. 3) mit  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-Äthylester im Rohr auf 200—210° (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 556). — Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und heißem Wasser; löst sich langsam in kalter Natronlauge.



## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ .

### 1. Oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2N_2$ .

1. 5-Oxo-3-phenyl-1,2,4-oxdiazolin, 3-Phenyl-1,2,4-oxdiazolon-(5), O.N-Carbonyl-benzamidoxim bzw. 5-Oxy-3-phenyl-1,2,4-oxdiazol  $C_8H_8O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw. weitere desmotrope Form. B.}$$

Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) beim Erhitzen mit Chlorameisensäureäthylester (FALCK, B. 18, 2489); entsteht daher auch aus Benzamidoxim-O-carbonsäure-Äthylester (Bd. IX, S. 308) beim Erhitzen für sich oder mit Wasser oder verd. Natronlauge (F., B. 18, 2468; 19, 1481). Aus O.O'-Carbonyl-bis-benzamidoxim bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge (F., B. 18, 2471; 19, 1481). — Nadeln (aus Natronlauge, gefällt mit Essigsäure). F: 198° (F., B. 19, 1481). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (F., B. 18, 2470; 19, 1483). Leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak; wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt (F., B. 18, 2470; 19, 1483). Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure (F., B. 19, 1482). Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (F., B. 18, 2470; 19, 1483). — Verkohlt beim Erhitzen auf ca. 300° (F., B. 19, 1483). Das Silbersalz liefert bei Einw. von Äthyljodid 5-Äthoxy-3-phenyl-1,2,4-oxdiazol (S. 607) (F., B. 19, 1483; JOHNSON, MENGE, Am. 32, 371). —  $\text{AgC}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Krystalle (F., B. 19, 1483). —  $\text{Cu}(C_8H_8O_2N_2)_2$ . Grüner Niederschlag (F., B. 18, 2470).

3-Phenyl-1,2,4-oxdiazolon-(5)-p-tolylimid, 5-p-Tolylimino-3-phenyl-1,2,4-oxdiazolin bzw. 5-p-Toluidino-3-phenyl-1,2,4-oxdiazol  $C_{10}H_{12}ON_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw. weitere desmotrope Form. B.}$$

Aus Benzamidoxim beim Erhitzen mit p-Tolylsenfö (KOCH, B. 24, 398). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3,4-Diphenyl-1,2,4-oxdiazolon-(5)  $C_{14}H_{10}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{B. Aus Benz-anilidoxim beim Kochen mit Chlorameisensäureäthylester in Chloroform (MÜLLER, B. 19, 1670) oder beim Behandeln mit Phosgen in Benzol (M., B. 22, 2402). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—167° (M., B. 19, 1671; 22, 2402). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; unlöslich in Säuren und Alkalilauge (M., B. 19, 1671).$$

4-p-Tolyl-3-phenyl-1,2,4-oxdiazolon-(5)  $C_{15}H_{12}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Aus Benzoesäure-p-toluididoxim beim Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester in Chloroform (MÜLLER, B. 22, 2407). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Unlöslich in Säuren und Alkalilauge.

3-[4-Nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazolon-(5), 4-Nitro-O.N-carbonyl-benzamidoxim  $C_8H_8O_4N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw. desmotrope Formen. B. Aus 4-Nitro-benzamidoxim beim Erhitzen mit Chlorameisensäureäthylester (WEISS, B. 22, 2422). Entsteht daher auch aus 4-Nitro-benzamidoxim-O-carbonsäureäthylester beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser oder Alkalilauge (W.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 286°. Unlöslich in Ligroin, kaum löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak, wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt. Zeigt stark saure Eigenschaften. — Ist gegen Salpetersäure und konz. Schwefelsäure beständig.$$

**3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolthion-(5), 5-Thion-3-phenyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Thio-carbonyl-benzamidoxim** bezw. **5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_5ON_2S =$   
 $HN-C_6H_5$  bezw.  $N-C_6H_5$  bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus O.O'-Thio-carbonyl-bis-benzamidoxim (Bd. IX, S. 308) beim Erwärmen mit Alkalilauge (KRÜMMEL, *B.* 28, 2232). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.* 131°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

**3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-3-phenyl-1.2.4-thio-diazolin** bezw. **5-Anilino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_{14}H_{11}N_3S =$   
 $HN-C_6H_5$  bezw.  $N-C_6H_5$  bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Benzamidoxim beim Kochen mit 2 Mol Phenylsenföl in Chloroform (KOCH, *B.* 24, 394). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 174°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig. Ziemlich leicht löslich in heißen konzentrierten Säuren, kaum löslich in Alkalilaugen. — Spaltet beim Erhitzen Benzonitril ab. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150–160° unter Bildung von Anilin, Benzoesäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniumchlorid zersetzt.

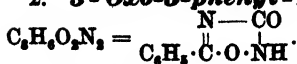
**N-Acetyl-derivat**  $C_{16}H_{13}ON_3S =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot N-C_6H_5$  oder  
 $C_6H_5 \cdot N-C_6H_5$  *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-anil beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (KOCH, *B.* 24, 397). — Krystalle (aus Essigsäure). *F.* 196°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

**N-Nitroso-derivat**  $C_{14}H_{10}ON_4S =$   
 $ON \cdot N-C_6H_5$  oder  
 $N-C_6H_5$  *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-anil beim Behandeln mit Natriumnitrit in wenig Eisessig (KOCH, *B.* 24, 396). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.* 119° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig. — Wird durch Erhitzen mit Alkohol zersetzt.

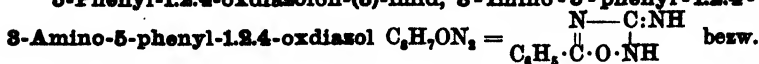
**3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-[4-brom-anil], 5-[4-Brom-phenylimino]-3-phenyl-1.2.4-thiodiazolin** bezw. **5-[4-Brom-anilino]-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  
 $C_{14}H_{10}N_3BrS =$   
 $HN-C_6H_4Br$  bezw.  $N-C_6H_4Br$  bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-anil beim Behandeln mit Brom in Eisessig (KOCH, *B.* 24, 395). — Blättchen (aus Alkohol). Verkohlt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150–160° 4-Brom-anilin, Benzoesäure und Schwefel.

**3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5), 5-Thion-3-phenyl-1.2.4-thiodiazolin** bezw. **5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_8H_5N_2S_2 =$   
 $HN-C_6H_5$  bezw.  $SC \cdot S \cdot N$  bezw.  $N-C_6H_5$  bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Kalilauge (SCHUBART, *B.* 22, 2442; CRAYEN, *B.* 24, 388). Aus benzamidsulfim-N-dithiocarbonsaurem Benzamidsulfim (Bd. IX, S. 309) beim Erhitzen auf 100° an der Luft (C., *B.* 24, 387; vgl. TIEMANN, *B.* 24, 371). Aus 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazolin (Syst. No. 4607) beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 100° (STIEGLITZ, *B.* 22, 3152). — Nadeln (aus siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig). *F.* 162° (C.). Fast unlöslich in Wasser, Ligroin, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und Aceton (C.). Löslich in konz. Schwefelsäure (C.). Löslich in Alkalilaugen; fällt bei Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen aus (C.). — Verkohlt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (C.). Wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150° unter Bildung von Benzoesäure, Kohlendioxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniumchlorid gespalten (C.). Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure, Chromschwefelsäure oder Kaliumpermanganat-Lösung Bis-[3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-disulfid (S. 608) (C.).

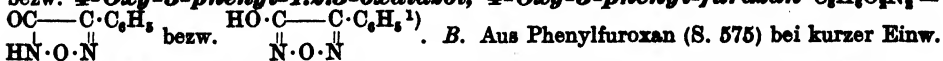
## 2. 3-Oxo-5-phenyl-1.2.4-oxdiazolin, 5-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(3)



5-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(3)-imid, 3-Imino-5-phenyl-1.2.4-oxdiazolin bzw.

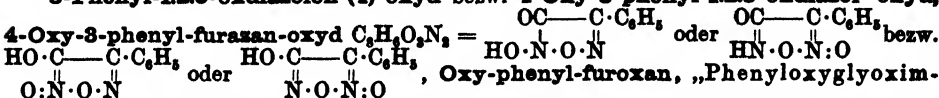


$\begin{array}{c} N-C:NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus dem Dibenzoylderivat des Oxyguanidins (Bd. IX, S. 299) beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Säuren (WIELAND, BAUER, B. 40, 1691). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 164°. Ist sublimierbar. Leicht löslich in Äther und anderen heißen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. Löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure. — Ist gegen siedende sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung beständig. — Silbersalz. Zersetzt sich bei 210°.

3. 4-Oxo-3-phenyl-1.2.5-oxdiazolin, 3-Phenyl-1.2.5-oxdiazolon-(4) bzw. 4-Oxy-3-phenyl-1.2.5-oxdiazol, 4-Oxy-3-phenyl-furazan  $C_8H_7O_2N_2 =$ 

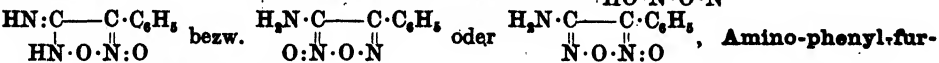
B. Aus Phenylfuroxan (S. 575) bei kurzer Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder besser beim Schütteln mit Natriumcarbonat-Lösung und Äther (WIELAND, SEMPER, A. 358, 60). — Nadeln (aus Benzol). F: 110–111° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Alkalilauge. — Wird beim Aufbewahren an der Luft oder durch heiße Lösungsmittel oder bei längerer Einw. von Alkalilauge zersetzt. Reagiert mit Phosphor-pentachlorid explosionsartig. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine braune Färbung.

3-Phenyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-oxyd bzw. 4-Oxy-3-phenyl-1.2.5-oxdiazol-oxyd,



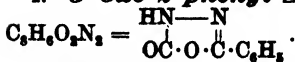
$\begin{array}{c} O:N \cdot O:N \\ | \\ HO-C \end{array} C-C_6H_5$  oder  $\begin{array}{c} N \cdot O \cdot N : O \\ | \\ HO-C \end{array} C-C_6H_5$ , Oxy-phenyl-furoxan, „Phenylglyoxim-peroxyd“<sup>1)</sup>. B. Aus Nitro-phenyl-furoxan (S. 575), gelöst in Äther, beim Schütteln mit 10%iger Natronlauge (WIELAND, A. 328, 255). — Krystalle (aus Benzol oder Wasser). F: 133° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, mäßig löslich in Äther und heißem Wasser. Löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen.

4-Imino-3-phenyl-1.2.5-oxdiazolin-oxyd bzw. 4-Amino-3-phenyl-1.2.5-oxdiazol-oxyd  $C_8H_7O_3N_2 = \begin{array}{c} HN:C-C_6H_5 \\ | \\ HO-N \cdot O \cdot N \end{array}$  oder



oxan, „Phenylaminoglyoxim-peroxyd“<sup>2)</sup>. B. Aus Nitro-phenyl-furoxan (S. 575) beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (WIELAND, A. 328, 252). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 135–136°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

## 4. 5-Oxo-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolin, 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)



2.4-Diphenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{14}H_{11}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . Zur Kon-

stitution vgl. FREUND, KUH, B. 23, 2822, 2844. — B. Aus β-Benzoyl-phenylhydrazin beim Erwärmen mit Phosgen in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2461). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Eisessig). F: 113–114°. Destilliert unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2.4-Diphenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-2.4-diphenyl-1.3.4-oxdi-  
azolin  $C_{20}H_{15}ON_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N-N \\ | \\ C_6H_5 \cdot N : C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus β-Benzoyl-phenylhydrazin beim Kochen mit Phenylisocyanidchlorid (Bd. XII, S. 447) und Toluol (FREUND, KÖNIG, B. 26, 2872). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Salzsäure. Ist gegen siedende Soda-Lösung und siedende starke Salzsäure beständig.

1) Zur Konstitution vgl. S. 562, 563.

2) Zur Formulierung vgl. S. 562.

**4-o-Tolyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)**  $C_{15}H_{13}O_2N_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (KÖNIG, B. 26, 2876).

**4-α-Naphthyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)**  $C_{15}H_{13}O_2N_2 =$   
 $C_{10}H_7 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Aus N'-Benzoyl-N-α-naphthyl-hydrazin beim Erhitzen mit Phosgen in Toluol auf 100° (FREUND, SCHUFTAN, B. 24, 4185). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser.

**2,4-Diphenyl-1.3.4-oxdiazolthion-(5)**  $C_{14}H_{10}ON_2S =$   $C_6H_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{SC} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. FREUND, KUH, B. 23, 2822, 2844. — B. Aus β-Benzoyl-phenylhydrazin und Thiophosgen in Benzol beim Erwärmen auf 100° (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2469). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (F., G.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser (F., G.). Unlöslich in Alkalilauge (F., G.).

**4-o-Tolyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolthion-(5)**  $C_{15}H_{13}ON_2S =$   
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{SC} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 96° (KÖNIG, B. 26, 2876).

**4-α-Naphthyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolthion-(5)**  $C_{15}H_{13}ON_2S =$   
 $C_{10}H_7 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{SC} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Aus N'-Benzoyl-N-α-naphthyl-hydrazin beim Kochen mit Thiophosgen in Chloroform (FREUND, SCHUFTAN, B. 24, 4186). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser.

**2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-imid, 5-Imino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin bzw. 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_8H_7N_3S =$   $\text{HN} \text{---} \text{N}$  bzw.  $\text{N} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{HN} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$   $\quad \quad \quad \text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ .  
 Eine Verbindung, der von YOUNG, EYRE (Soc. 79, 58) diese Konstitution zuerteilt wurde, ist von FROMM (A. 447 [1926], 303) als 5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-triazol (Bd. XXVI, S. 173) erkannt worden.

**2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-methylimid, 5-Methylimino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin bzw. 5-Methylamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_9H_9N_3S =$   
 $\text{HN} \text{---} \text{N}$   $\quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$  bzw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Methyl-1-benzal-thiosemicarbazid bei der Oxydation mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (YOUNG, EYRE, Soc. 79, 59). — Platten (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 183—184°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in heißem Wasser. —  $2C_9H_9N_3S + 2HCl + PtCl_4$ . F: 208° bis 209°.

N-Acetyl-derivat  $C_{11}H_{11}ON_3S =$   $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \text{---} \text{N}$  oder  
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$   
 $\quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{N}$   
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) (\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Aus 5-Methylamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (YOUNG, EYRE, Soc. 79, 60). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°.

**2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-allylimid, 5-Allylimino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin bzw. 5-Allylamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_{11}H_{11}N_3S =$   
 $\text{HN} \text{---} \text{N}$   $\quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{N}$   
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$  bzw.  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Allyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid beim Kochen mit Acetylchlorid (PULVERMACHER, B. 27, 629). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 115°. — Hydrochlorid. Stäbchen (aus Wasser). F: 113°.

N-Acetyl-derivat  $C_{13}H_{13}ON_3S =$   $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \text{---} \text{N}$  oder  
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$   
 $\quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{N}$   
 $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2) (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-allylimid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (PULVERMACHER, B. 27, 630). — Säulen. F: 123—124°.

N-Nitroso-derivat  $C_{11}H_{10}ON_2S = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{N} - \text{N} \\ | \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)(\text{ON})\text{N} \cdot \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus dem salzsauren Salz des 2-Phenyl-1.3.4-thio-  
diazolon-(5)-allylimids beim Behandeln mit Kaliumnitrit in wäßr. Lösung (PULVERMACHER,  
*B.* 27, 630). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer  
löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin  
bezw. 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol  $C_{14}H_{11}N_3S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \\ | \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bezw.  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5$ . B. In geringer Menge neben 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5)  
beim Erwärmen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XII, S. 412) mit Benzoylchlorid auf dem  
Wasserbad (PULVERMACHER, *B.* 26, 2813; 27, 622; vgl. MARCKWALD, BOTT, *B.* 29, 2914).  
Aus 4-Phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid beim Kochen mit Ferrichlorid in Alkohol (YOUNG,  
*EXRE, Soc.* 79, 60). Beim Vermischen von 4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid mit ca. 1 Mol  
Acetylchlorid unter Kühlung und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (M., B.,  
*B.* 29, 2916). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199–200° (Y., EX.), 200° (P., *B.* 27, 622; M., B.).  
Leicht löslich in siedendem Alkohol (Y., EX.). Unlöslich in Alkaliläugen (M., B.). — Ist gegen  
siedende Salzsäure und siedende Natronlauge beständig (P., *B.* 27, 622). — Hydrochlorid.  
Unlöslich in Wasser, löslich in alkoh. Salzsäure (Y., EX.). —  $\text{AgC}_{14}H_{10}N_3S$ . Ist bei Zimmer-  
temperatur beständig; zersetzt sich bei plötzlichem Erhitzen explosionsartig unter Bildung  
von Phenylisocyanid (Y., EX.). —  $2C_{14}H_{11}N_3S + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Krystalle. Schwer löslich  
in Wasser, leicht in Alkohol (M., B.).

N-Acetyl-derivat  $C_{16}H_{13}ON_2S = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} - \text{N} \\ | \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})\text{N} \cdot \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid bei Einw.  
von überschüssigem Acetylchlorid (MARCKWALD, BOTT, *B.* 29, 2916). Aus 2-Phenyl-1.3.4-thio-  
diazolon-(5)-anil (s. o.) beim Behandeln mit Acetylchlorid (M., B.) oder mit Essigsäure-  
anhydrid (YOUNG, EXRE, *Soc.* 79, 60). — F: 140° (M., B.; Y., EX.). Sehr leicht löslich in  
siedendem Alkohol (M., B.).

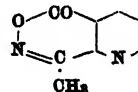
N-Nitroso-derivat  $C_{14}H_{10}ON_2S = \begin{array}{c} \text{ON} \cdot \text{N} - \text{N} \\ | \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{ON})\text{N} \cdot \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-anil in Chloroform beim  
Einleiten von nitrosen Gasen (MARCKWALD, BOTT, *B.* 29, 2917). — Gelbrote Nadeln (aus  
Eisessig).

2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-acetimid, 5-Acetimino-2-phenyl-1.3.4-thio-  
diazolin bezw. 5-Acetamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol  $C_{16}H_{13}ON_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \\ | \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bezw.  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5$ . Ist auf Grund der Arbeit von  
FROMM, A. 447 [1926], 275, 303 als 4-Acetyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Bd. XXVI, S. 174)  
erkannt worden.

4-Methyl-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-imid, 4-Methyl-5-imino-2-phenyl-  
1.3.4-thiodiazolin  $C_9H_9N_3S = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{N} - \text{N} \\ | \\ \text{HN} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Ist auf Grund der Arbeit von FROMM,  
A. 447 [1926], 275, 303 als 1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Bd. XXVI, S. 174) er-  
kannt worden.

4-Methyl-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-acetimid, 4-Methyl-5-acetimino-  
2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{11}H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{N} - \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Ist auf Grund der  
Arbeit von FROMM, A. 447 [1926], 275, 303 als 1-Methyl-4-acetyl-3-phenyl-1.2.4-triazol-  
thion-(5) (Bd. XXVI, S. 175) erkannt worden.

5. 6-Oxo-3-methyl-[pyridino-2'-3':4.5-(1.2-oxazin)]<sup>1)</sup>,  
Anhydro-[2-(α-oximino-äthyl)-nicotinsäure]  $C_8H_6O_2N_2$ , s. neben-  
stehende Formel. B. Aus 2-Acetyl-nicotinsäure (Bd. XXII, S. 306) beim  
Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und verd. Salzsäure (ROSEN-



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

HEIM, TAFEL, B. 26, 1512). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in warmem Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in heißem Wasser, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Salzsäure; fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Löslich in warmen Alkalilaugen und in Ammoniak.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2N_2$ .

1. *5-Oxo-3-phenyl-dihydro-1.2.4-oxdiazin, Lactam der Benzamidoxim-O-essigsäure*  $C_9H_8O_2N_2 = HN \begin{smallmatrix} C(C_6H_5):N \\ CO-CH_3 \end{smallmatrix} > O$  bzw.  $N \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot NH \\ CO-CH_3 \end{smallmatrix} > O$ . B. Aus Benzamidoxim beim Kochen mit Chloressigsäureäthylester und alkoh. Kalilauge, neben dem Kaliumsalz der Benzamidoxim-O-essigsäure (WERNER, SONNENFELD, B. 27, 3351; vgl. KOCH, B. 22, 3161; W., B. 26, 1569). Aus Benzamidoxim-O-essigsäure beim Kochen mit Salzsäure oder besser beim Erhitzen für sich auf 130–140° (K., B. 22, 3162). — Nadeln (aus Wasser). F: 148° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in heißem Wasser (K.). Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak; wird aus diesen Lösungen durch Säure gefällt (K.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (K.). — Wird durch Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Benzonitril zersetzt (K.).

2. *5-Oxo-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazolin, 3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolon-(5), O.N-Carbonyl-p-tolamidoxim* bzw. *5-Oxy-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol*  $C_9H_8O_2N_2 = HN \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw.  $N \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ HO \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Aus p-Tolamidoxim (Bd. IX, S. 492) beim Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester (SCHUBART, B. 22, 2436). — Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalilaugen; wird aus der alkal. Lösung durch Säuren gefällt.

3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolthion-(5), 5-Thion-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazolin, O.N-Thiocarbonyl-p-tolamidoxim bzw. 5-Mercapto-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol  $C_9H_8ON_2S = HN \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ SC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw.  $N \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ HS \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Aus dem Thiocarbonat des p-Tolamidoxims (Bd. IX, S. 493) beim Behandeln mit Kalilauge (KRÜMMEL, B. 28, 2233). — Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3-p-Tolyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5), 5-Thion-3-p-tolyl-1.2.4-thiodiazolin bzw. 5-Mercapto-3-p-tolyl-1.2.4-thiodiazol  $C_9H_8N_2S_2 = HN \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ SC \cdot S \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw.  $N \begin{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ HS \cdot C \cdot S \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Aus p-Tolamidoxim (Bd. IX, S. 492) beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (SCHUBART, B. 22, 2441). Aus p-tolamidsulfim-N-dithiocarbonsaurem p-Tolamidsulfim (Bd. IX, S. 493) beim Erhitzen für sich (CRAYEN, B. 24, 391; vgl. TIEMANN, B. 24, 372). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (SCH.), 166° (C.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig, schwer löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser (SCH.; C.). Leicht löslich in Alkalilaugen; wird aus der alkal. Lösung durch Säure gefällt (SCH.; C.). — Liefert bei Einw. stickoxydfreier Salpetersäure Bis-[3-p-tolyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-disulfid (S. 609) (C.). — Verbindung mit p-Tolamidin  $C_9H_8N_2S_2 + C_9H_{10}N_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 172° (C.). Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in die Komponenten (C.).

3. *5-Oxo-2-benzyl-Δ<sup>1</sup>-1.3.4-oxdiazolin, 2-Benzyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)*  $C_9H_8O_2N_2 = HN \begin{smallmatrix} N \\ OC \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$

4-Phenyl-2-benzyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} N \\ OC \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  B.

Aus β-Phenacetyl-phenylhydrazin beim Kochen mit Phosgen in Benzol (RUPE, LABHARDT, B. 33, 245). — Blättchen. F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird von siedender verdünnter Salzsäure sowie von Alkalilaugen leicht in Phenyllessigsäure, Phenylhydrazin und Kohlendioxyd gespalten.

4. *6-Oxo-4-methyl-2- $\alpha$ -furyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidon* - (6) bzw. *6-Oxy-4-methyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidin*  $C_8H_8O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} - \text{CO} - \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} - \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \quad \text{bzw. weitere desmotrope}$$
  
 Formen. B. Aus Furfurenylamidin-hydrochlorid beim Behandeln mit der äquivalenten Menge Natronlauge und überschüssigem Acetessigester (PINNER, B. 25, 1418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in konz. Salzsäure und in Natronlauge.

5. *5-Oxo-3-methyl-4-furfuryliden-pyrazolin, 3-Methyl-4-furfuryliden-pyrazolon* - (5)  $C_8H_8O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} - \text{CH} \quad \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$

1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-4-furfuryliden-pyrazolin, 1-Phenyl-3-methyl-4-furfuryliden-pyrazolon - (5)  $C_{15}H_{15}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} - \text{CH} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
  
 B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit Furfural auf dem Wasserbad (TAMBOUR, B. 33, 870). — Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 111–112°. — Liefert beim Erhitzen mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Alkohol 4,4'-Furfuryliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4698). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Violett in Blau übergeht.

### 3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2N_2$ .

1. *5-Oxo-6-methyl-3-phenyl-dihydro-1.2.4-oxdiazin, Lactam der Benzamidoxim-O- $\alpha$ -propionsäure*  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   

$$\text{HN} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} = \text{N} > \text{O} \quad \text{bzw.}$$

$\text{N} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{NH} \\ | \\ \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{O}$ . B. Aus Benzamidoxim bei der Einw. von  $\alpha$ -Chlor- oder  $\alpha$ -Brompropionsäure-Äthylester und alkoh. Kalilauge, neben Benzamidoxim-O- $\alpha$ -propionsäure (WERNER, SONNENFELD, B. 27, 3350, 3353). — Nadeln (aus Wasser). F: 129°. Fast unlöslich in Ligroin, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2. *5-Oxo-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin, 3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazolon* - (5), *2.4-Dimethyl-O-N-carbonyl-benzamidoxim*  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$
  
 bzw. desmotrope Formen. B. Aus 2.4-Dimethylbenzamidoxim beim Erhitzen mit Chlorameisensäureäthylester (OFFENHEIMER, B. 22, 2447). — Nadeln (aus Wasser). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. *5-Oxo-2-styryl-1.3.4-oxdiazolidin, 2-Styryl-1.3.4-oxdiazolidon* - (5)  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

3-Phenyl-2-styryl-1.3.4-thiodiazolidon - (5) - anil, 3-Phenyl-5-phenylimino-2-styryl-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-anilino-2-styryl-1.3.4-thiodiazolin  $C_{22}H_{18}N_2S =$   

$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad ^1) \text{ B.}$$
  
 Das Hydrochlorid entsteht aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid, Zimtaldehyd und alkoh. Salzsäure (BUSCH, RIDDER, B. 30, 854). — Löst sich in Alkohol mit weinroter, in Äther mit violetter Farbe. —  $C_{22}H_{18}N_2S + \text{HCl}$ . Gelbe Nadeln. F: 246°.

4. *6-Oxo-4.5-dimethyl-2- $\alpha$ -furyl-dihydropyrimidin, 4.5-Dimethyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidon* - (6) bzw. *6-Oxy-4.5-dimethyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidin*  $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$   

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ | \\ \text{CO} - \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \quad \text{bzw.} \quad \text{CH}_3 \cdot \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \quad \text{bzw.}$$

<sup>1)</sup> Hat nach BUSCH, J. pr. [2] 124 [1930], 301, 307 die Zusammensetzung  $C_{22}H_{11}N_2S$  und ist als  

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \quad \text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
  
 aufzufassen.

weitere desmotrope Formen. B. Aus Furfurenylamidin-hydrochlorid, Methylacetessigester und Natronlauge (Pinner, B. 25, 1418; P., Die Imidoäther, Berlin [1892], S. 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

#### 4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{13}O_2N_2$ .

1. *5-Oxo-6-äthyl-3-phenyl-dihydro-1.2.4-oxdiazin, Lactam der Benzamidoxim-O- $\alpha$ -buttersäure*  $C_{11}H_{13}O_2N_2 = HN \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ CO-CH(C_2H_5) \end{smallmatrix} \rangle = N \rangle O$  bzw.

$N \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ CO-CH(C_2H_5) \end{smallmatrix} \rangle NH \rangle O$ . B. Aus Benzamidoxim beim Erwärmen mit  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester und alkoh. Kalilauge, neben anderen Produkten (Werner, Falck, B. 29, 2654, 2656). — Prismen (aus Wasser). F: 106°. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100–120° das Hydrochlorid der Benzamidoxim-O- $\alpha$ -buttersäure.

2. *5-Oxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-dihydro-1.2.4-oxdiazin, Lactam der Benzamidoxim-O- $\alpha$ -isobuttersäure*  $C_{11}H_{13}O_2N_2 = HN \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ CO-C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle = N \rangle O$  bzw.

$N \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ CO-C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle NH \rangle O$ . B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Benzamidoxim mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Werner, Bial, B. 29, 1374). — Tafeln (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120–130° Benzamidoxim-O- $\alpha$ -isobuttersäure.

### 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ .

#### 1. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_2$ .

1. *5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol*  $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C - N \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  oder *Acetyl-benzoyl-diazomethan, Diazobenzoylaceton, „Anhydrid des Diazobenzoylaceton“, „Benzoylaceton-diazoanhydrid“*  $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CO \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot N \end{smallmatrix}$

bzw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N:N) \cdot CO \cdot CH_3$ . Vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 474. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, Helv. 4 [1921], 239. — B. Aus  $\alpha$ -Isonitroso- $\alpha$ -benzoyl-aceton durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und verd. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit-Lösung bei –4° (Wolff, A. 325, 137). — Schwach grüngelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 65–66° (W., A. 325, 137), 62° (St., Gaulle, B. 49 [1916], 1915). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (W., A. 325, 138). Leicht löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in kalter Natronlauge (W., A. 325, 138). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung eines amorphen und eines öligen Produkts (W., A. 325, 138). Beim Kochen mit Wasser entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff Methylbenzylketon (W., A. 325, 146). Gibt beim Kochen mit Natronlauge Essigsäure, Benzoesäure und harzige Produkte (W., A. 325, 138); liefert bei Einw. von sehr verd. Natronlauge, von Phenolat-Lösungen oder von konz. Ammoniak Diazoacetophenon (Bd. XXIV, S. 142; Ergw. Bd. VII/VIII, S. 362) (W., A. 325, 141). Reduziert Fehling'sche Lösung in der Wärme (W., A. 325, 138). Reagiert nicht mit Jod (W., A. 325, 138). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniumhydro-sulfid-Lösung versetzte Lösung von Acetyl-benzoyl-diazomethan in 50%igem Alkohol unter Eiskühlung entstehen 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol und 5-Phenyl-4-acetyl-1.2.3-thiodiazol (S. 652) (W., A. 325, 171). Acetyl-benzoyl-diazomethan liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in verd. Alkohol 5-Methyl-4-benzoyl-azimidol (Bd. XXVI, S. 179) (W., A. 325, 166). Beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol erhält man Acetophenon-azo-formonitril (Bd. VII, S. 673) (W., A. 325, 149). — Gibt mit einer heißen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol-natrium in verd. Alkohol eine tiefblaue Färbung (W., A. 325, 138).

2. *Derivate des 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazols*  $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C - N \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  (No. 1) oder *des 5-Phenyl-4-acetyl-1.2.3-oxdiazols*  $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CO \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$ .



**5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol** oder **5-Phenyl-4-acetyl-1.2.3-thiodiazol**  
 vom Schmelzpunkt 43°  $C_{10}H_9ON_2S = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot C - N \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot S \cdot N \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C - N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot N \end{array}$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniumhydrosulfid-Lösung versetzte Lösung von Acetyl-benzoyl-diazomethan in 50%igem Alkohol unter Eiskühlung, neben einem Isomeren vom Schmelzpunkt 70° (s. u.) (WOLFF, A. 325, 171). — Eigenartig riechende Blätter (aus Alkohol). F: 43°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Ist langsam flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Färbt sich am Licht erst gelb, dann rot. Entwickelt beim Behandeln mit Zinn in salzsaurer Lösung Schwefelwasserstoff. Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht wahrscheinlich ein Nitroderivat (Krystalle, F: 112°). Ist gegen siedende Säuren und kalte Natronlauge beständig. Wird beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge zersetzt. —  $C_{10}H_9ON_2S + HgCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Ist lichtempfindlich. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{11}ON_3S$ . B. Entsteht in 2 vermutlich stereoisomeren Formen aus der Verbindung  $C_{10}H_9ON_2S$  vom Schmelzpunkt 43° beim Behandeln mit salzsauerm Semicarbazid in kaltem oder warmem verdünntem Alkohol (WOLFF, A. 325, 173).

a) Hochschmelzende Form,  $\alpha$ -Semicarbazon. Prismen (aus Alkohol). F: 217° (geringe Zersetzung). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Ist lichtempfindlich. Liefert mit heißer konzentrierter Salzsäure die Verbindung  $C_{10}H_9ON_2S$  vom Schmelzpunkt 43° zurück.

b) Niederschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (WOLFF, A. 325, 173). Krystallisiert aus Alkohol oder Wasser bisweilen in Prismen oder Tafeln und schmilzt wasserhaltig bei 150°. Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in konz. Salzsäure. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure die Verbindung  $C_{10}H_9ON_2S$  vom Schmelzpunkt 43° zurück.

**5-Phenyl-4-acetyl-1.2.3-thiodiazol** oder **5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol**  
 vom Schmelzpunkt 70°  $C_{10}H_9ON_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C - N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot N \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot C - N \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot S \cdot N \end{array}$ . B. s. o. bei dem Isomeren. — Blätter (aus Alkohol). F: 70° (WOLFF, A. 325, 174). Löslich in Alkohol.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{11}ON_3S$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit salzsauerm Semicarbazid in verd. Alkohol (WOLFF, A. 325, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in warmem Chloroform. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht wieder die Verbindung  $C_{10}H_9ON_2S$  vom Schmelzpunkt 70°.

**3. 5-Oxo-3-styryl-1.2.4-oxdiazolin, 3-Styryl-1.2.4-oxdiazolon-(5)**  
 $C_{10}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} HN - C \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus Zimtsäureamid-oxim (Bd. IX, S. 590) beim Erhitzen mit Chlorameisensäureäthylester (WOLFF, B. 22, 2400); entsteht daher auch aus Zimtsäureamidoximkohlenensäureäthylester beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Alkalilaugen (W.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199—200°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

**4. 3-Phenacyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Phenacyl-furazan**  $C_{10}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} HC - C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$

**3-Phenacyl-furazan-oxyd, Phenacylfuroxan**  $C_{10}H_9O_3N_2 = \begin{array}{c} HC - C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ O \cdot N \cdot O \cdot N \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} HC - C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Aus Benzalacetoxim bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,15) oder besser von  $N_2O_4$  in absol. Äther (HARRIES, A. 330, 241, 255). — Rotgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 158—159°. Löslich in Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure oder Salpetersäure Benzoesäure und Oxalsäure.

**Oxim**  $C_{10}H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot N_2$ . B. Aus Benzalacetoxim und Isoamylnitrit oder besser Natriumnitrit in Eisessig (HARRIES, A. 330, 237). In geringer Menge aus Phenacylfuroxan und Hydroxylamin (H., A. 330, 242). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 215° (unkorr.). Löslich in siedendem absolutem Alkohol, Isoamylalkohol und Nitrobenzol,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Natriumcarbonat-Lösung. — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure, bei der Oxydation mit warmer Salpetersäure (D: 1,4) [4-Nitro-phenacyl]-furoxan. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder 10%iger Salpetersäure im Rohr erhält man Benzoesäure. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ . Grüne Krystalle. Leicht löslich in Methanol und Wasser.

**Oximacetat**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2$ . B. Aus dem Oxim beim Behandeln mit heißem Essigsäureanhydrid (HARRIES, A. 330, 239). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150—154°.

**3-[4-Nitro-phenacyl]-furan-oxyd, [4-Nitro-phenacyl]-furoxan**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  oder  $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  <sup>1)</sup>. B. Aus dem Oxim  $\text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$  des Phenacylfuroxans beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) (HARRIES, A. 330, 239). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 197—198°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Salpetersäure im Rohr auf 115° p-Nitro-benzoesäure.

## 2. Oxo-Verbindungen $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ .

1. **3-Phenyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Acetäthenyl-benzamidoxim**  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  <sup>1)</sup>. B. Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) beim Erhitzen mit Acetessigester (TIEMANN, B. 22, 2414). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin und siedendem Wasser. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Kochen in alkal. Lösung 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol und Essigsäure.

**Oxim**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  <sup>1)</sup>. B. Aus 3-Phenyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol unter Zusatz von Natriumcarbonat (TIEMANN, B. 22, 2416). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Reduziert FEHLINGSche Lösung.

**Phenylhydrazon**  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  <sup>1)</sup>. B. Aus 3-Phenyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol beim Übergießen mit Phenylhydrazin (TIEMANN, B. 22, 2417). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. — Ist gegen Säuren und Alkalilaugen bei Zimmertemperatur indifferent. Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren Phenylhydrazin ab.

**3-[4-Nitro-phenyl]-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol, 4-Nitro-O.N-acetäthenyl-benzamidoxim**  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  <sup>1)</sup>. B. Aus 4-Nitro-benzamidoxim (Bd. IX, S. 398) beim Kochen mit überschüssigem Acetessigester (WEISE, B. 22, 2427). — Goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Alkalilaugen 5-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol.

2. **3-Methyl-4-phenacyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-phenacyl-furan**  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$

**Oxim des 3-Methyl-4-phenacyl-furan-oxyds, Oxim des Methyl-phenacylfuroxans**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  <sup>1)</sup>. B. Aus dem Oxim des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -benzal-acetons beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure (HARRIES, A. 330, 245). — Rote Blätter (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**Oximacetat des 3-Methyl-4-phenacyl-furan-oxyds, Oximacetat des Methyl-phenacylfuroxans**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \cdot \text{N}$

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3^1)$ . Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146° bis 147° (HARRIES, A. 330, 245).

3. *Derivat des 3-Methyl-4-phenacyl-1.2.5-oxdiazols, 3-Methyl-4-phenacyl-furazans*  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$  (No. 2) *oder des 3-Phenyl-4-acetonyl-1.2.5-oxdiazols, 3-Phenyl-4-acetonyl-furazans*  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Oxim (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 702; vgl. MORELLI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 17 I, 251). — Nadeln (aus Petroläther). F: 95° (A.).

Oxim  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6ON_2[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5]$  oder  $C_6H_5 \cdot C_6ON_2[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]$ . Zur Konstitution vgl. ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 I, 273; MORELLI, MA., R. A. L. [5] 17 I, 251. — B. Aus  $\alpha.\beta.\delta$ (oder  $\alpha.\gamma.\delta$ )-Trioximino- $\alpha$ -phenyl-pentan bei längerem Erhitzen mit Wasser (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 702). — Prismen (aus Petroläther). F: 88°.

4-Nitro-phenylhydrazon  $C_{11}H_{10}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6ON_2[CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5]$  oder  $C_6H_5 \cdot C_6ON_2[CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_3]$ . B. Aus 3-Methyl-4-phenacyl-furazan oder 3-Phenyl-4-acetonyl-furazan (s. o.) beim Behandeln mit 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 702). — Gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 202° unter Zersetzung.

3. 3-p-Tolyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Acetäthenyl-p-tolamid-oxim  $C_{11}H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus p-Tolamidoxim beim Behandeln mit Acetessigester (SCHUBART, B. 22, 2438). — Nadeln (aus Wasser). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4. 3-[4-Isopropyl-phenacyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-[4-Isopropyl-phenacyl]-furazan  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Oxim des 3-[4-Isopropyl-phenacyl]-furazan-oxys, Oxim des [4-Isopropyl-phenacyl]-furoxans  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \parallel \\ O \cdot N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$  oder  $HC \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2^1)$ . B. Aus dem Oxim des Cuminalacetons (Bd. VII, S. 378) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure (HARRIES, A. 330, 244). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

5. 3-Methyl-4-[4-isopropyl-phenacyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-[4-isopropyl-phenacyl]-furazan  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$ .

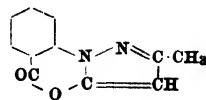
Oxim des 3-Methyl-4-[4-isopropyl-phenacyl]-furazan-oxys, Oxim des Methyl-[4-isopropyl-phenacyl]-furoxans  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ O \cdot N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3^1)$ . B. Aus Äthyl-[4-isopropyl-styryl]-keton (Bd. VII, S. 379) bei Einw. von Hydroxylamin und nachfolgendem Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig (HARRIES, A. 330, 258). — Rote Krystalle (aus Methanol). F: 167,5° (korr.). Leicht löslich in Natronlauge.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

# 8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ .

## Oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2N_2$ .

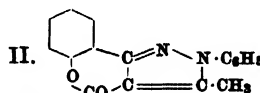
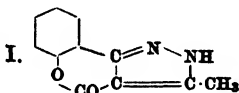
1. *Lacton der 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure, Lacton des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazols* („Methylpyrazoisocumarazon“)  $C_{11}H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol bei der Destillation (MICHAELIS, EISENSCHMIDT, B. 37, 2231). — Krystalle. F: 109°. Kp: 345°. Schwer löslich in absol. Äther und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol.



2. *2'-Oxo-5-methyl-[chromeno-4'.3':3.4-pyrazolyl]<sup>1)</sup>, 5'-Methyl-[pyrazolo-4'.3':3.4-cumarin]<sup>1)</sup>, Lacton der 5 (bezw. 3)-Methyl-3 (bezw. 5)-[2-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)*  $C_{11}H_8O_2N_2$ , Formel I, bezw. desmotive Form.

Lacton der 1-Phenyl-5-methyl-

3-[2-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_8O_2N_2$ , Formel II. B. I.



Aus Salicylaldehyd - phenylhydrazon

beim Erhitzen mit Acetessigester in

Gegenwart von Zinkchlorid auf 130—135° (MINUNNI, R. A. L. [5] 14 II, 418; G. 55 [1925],

535; M., LAZZARINI, R. A. L. [5] 15 I, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183°. Sehr schwer

löslich in siedendem Wasser und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol, sehr

leicht in Chloroform und Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem

Wasserbad 1-Phenyl-5-methyl-3-[2-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4).

# 9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ .

## 1. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2N_2$ .

1. *5-Oxo-3- $\alpha$ -naphthyl-1.2.4-oxdiazolin, 3- $\alpha$ -Naphthyl-1.2.4-oxdiazolon-(5), O.N-Carbonyl- $\alpha$ -naphthamidoxim*  $C_{15}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} \text{HN} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ & \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$

bezw. desmotive Formen. B. Aus  $\alpha$ -Naphthamidoximkohlenensäureäthylester beim Kochen mit Wasser oder Alkalilauge (RICHTER, B. 22, 2458). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Leicht löslich in Ammoniak, löslich in Alkalilauge, unlöslich in Säuren.

2. *5-Oxo-3- $\beta$ -naphthyl-1.2.4-oxdiazolin, 3- $\beta$ -Naphthyl-1.2.4-oxdiazolon-(5), O.N-Carbonyl- $\beta$ -naphthamidoxim*  $C_{15}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} \text{HN} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ & \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$

bezw. desmotive Formen. B. Aus  $\beta$ -Naphthamidoxim beim Erwärmen mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester auf dem Wasserbad (RICHTER, B. 22, 2454). — Nadeln (aus Benzol). F: 216°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzol. Leicht löslich in Ammoniak, schwerer in Natronlauge und Kalilauge. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

2. *N.N'-Carbonyl-[4.4'-diamino-dibenzyläther]*  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} \text{O} < \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \\ & \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} > \text{CO} \end{matrix}$

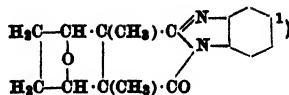
*N.N'-Thiocarbonyl-[4.4'-diamino-dibenzylsulfid]*  $C_{15}H_{14}N_2S_2 =$

$\begin{matrix} \text{S} < \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \\ & \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} > \text{CS} \end{matrix}$ . B. Aus 4.4'-Diamino-dibenzylsulfid (Bd. XIII, S. 623) beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (O. FISCHER, B. 28, 1339). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 220°. Sehr schwer löslich in Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalilauge.

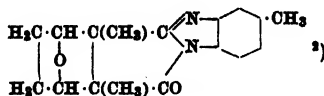
<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**3. Lactam der 3.6-Oxido-1.2-dimethyl-2-[benzimidazyl-(2)]-cyclohexan-carbonsäure-(1)**

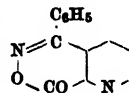
$C_{16}H_{18}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Cantharidin mit o-Phenyldiamin und Eisessig (ANDERLINI, G. 23 I, 138). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren.


**4. Lactam der 3.6-Oxido-1.2-dimethyl-2-[5-methyl-benzimidazyl-(2)]-cyclohexan-carbonsäure-(1)**

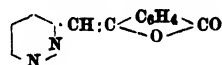
$C_{17}H_{18}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Cantharidin mit 3.4-Diamino-toluol und Eisessig (ANDERLINI, G. 23 I, 139). — Krystalle. F: 180—181°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.


**10. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ .**
**1. Oxo-Verbindungen  $C_{13}H_9O_2N_2$ .**

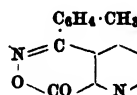
1. **6-Oxo-3-phenyl-[pyridino-3'.2':4.5-(1.2-oxazin)]<sup>3)</sup>, Anhydro-[3-( $\alpha$ -oximino-benzyl)-picolinsäure]**  $C_{13}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Ansäuern der konz. Lösung des Natriumsalzes der 3-[ $\alpha$ -Oximino-benzyl]-picolinsäure mit Salzsäure (JETTELES, M. 17, 523). — Rosetten oder Schuppen (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.



2. **3-[Phthalaldyden-methyl]-pyridazin**  $C_{13}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIII, S. 92.


**2. Oxo-Verbindungen  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ .**

1. **6-Oxo-3-p-tolyl-[pyridino-3'.2':4.5-(1.2-oxazin)]<sup>3)</sup>, Anhydro-[3-( $\alpha$ -oximino-4-methyl-benzyl)-picolinsäure]**  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-p-Toluy-picolinsäure beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure (JUST, M. 18, 455). — F: 217°. Sublimiert allmählich bei 217°. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung.



2. **6-Oxo-4-phenyl-2- $\alpha$ -furyl-dihydropyrimidin, 4-Phenyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidin-(6)** bzw. **6-Oxy-4-phenyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidin**  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  =

$HC \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} HC-CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad CH \end{smallmatrix}$  bzw.  $HC \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) \cdot N \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} HC-CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad CH \end{smallmatrix}$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus Furfurenylamidin-hydrochlorid beim Behandeln mit der äquivalenten Menge Natronlauge und überschüssigem Benzoylessigsäureester (PINNER, B. 25, 1419). — Nadeln (aus Eisessig). F: 256°. Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig.

3. **5-Oxo-4-benzal-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolin, 4-Benzal-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5)**  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  =  $C_6H_5 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} C-CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ OC \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} HC-CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad CH \end{smallmatrix}$  B. Aus 3- $\alpha$ -Furyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit überschüssigem Benzaldehyd in Eisessig auf dem Wasserbad (TORREY, ZANETTI, Am. Soc. 30, 1243; Am. 44 [1910], 414). — Hellbraunes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Nitrobenzol und Acetophenon mit roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Wird beim Erhitzen mit Natronlauge zersetzt.

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von GADAMER, Ar. 260 [1922], 207, 227.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von GADAMER, Ar. 260 [1922], 207.

<sup>3)</sup> Zur Stollungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. 5 (bezw. 4) - Oxo-2-phenyl-4 (bezw. 5) -furfuryliden- $\Delta^1$ -imidazolin, 2-Phenyl-4 (bezw. 5) -furfuryliden-imidazolon - (5 bezw. 4)  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot N \cdot C \cdot C_6H_5$  bezw.  $HC \cdot O \cdot C \cdot CH : C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Oxy-Form.  $\begin{array}{c} HC \\ | \\ HC-CH \\ | \quad | \\ OC-NH \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  bezw.  $\begin{array}{c} HC \\ | \\ HC-CH \\ | \quad | \\ OC-N \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Oxy-Form. B. Aus dem Amid der Furfurylidenhippursäure (Bd. XVIII, S. 409) beim Erwärmen mit Natronlauge (ERLENMEYER, STADLIN, A. 337, 285). — Gelb. Zersetzt sich bei 241°. Schwer löslich.

3. 3- $\beta$ -Naphthyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Acetäthenyl- $\beta$ -naphthamidoxim  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{N-C \cdot C_{10}H_7}{\underset{C \cdot O \cdot N}{C}}$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthamidoxim (Bd. IX, S. 660) beim Kochen mit Acetessigsäureester (RICHTER, B. 22, 2457). — Blättchen (aus Wasser). F: 108–109°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Ist gegen Säuren beständig. Liefert beim Behandeln mit Alkalilauge O.N-Äthenyl- $\beta$ -naphthamidoxim (S. 580).

4. 6-Oxo-4-methyl-5-benzyl-2- $\alpha$ -furyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-5-benzyl-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-4-methyl-5-benzyl-

2- $\alpha$ -furyl-pyrimidin  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot \overset{HC-CH}{\underset{CO-NH}{C(CH_3) \cdot N}} \cdot \overset{HC-CH}{\underset{C \cdot O \cdot CH}{C}}$  bezw.

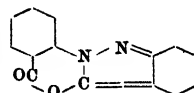
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot \overset{HC-CH}{\underset{C(OH) \cdot N}{C(CH_3) \cdot N}} \cdot \overset{HC-CH}{\underset{C \cdot O \cdot CH}{C}}$  bezw. weitere desmotrope Formen. B. Aus Furfurenylamidin-hydrochlorid beim Behandeln mit der äquivalenten Menge Natronlauge und Benzylacetessigester in wenig Alkohol (PINNER, B. 25, 1419). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238°. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig. Löslich in Alkalilauge und starken Mineralsäuren.

## 11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ .

### 1. Lacton der 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure

$C_{14}H_8O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zeigt bei der ebullioskopischen Bestimmung in Pyridin das zweifache (CARRÉ, Bl. [3] 33, 1164; A. ch. [8] 6, 411), in Eisessig das vierfache Mol.-Gew. (FREUNDLER, C. r. 136, 372) — B. Aus 2-Nitro-benzylalkohol beim Erwärmen auf 230° (C., Bl. [4] 5, 286; A. ch. [8] 19, 212), in geringer Menge bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (F., C. r. 136, 372; 138, 1425; Bl. [3] 31, 876, 879; C., A. ch. [8] 19, 212). Aus 2-Nitro-benzaldehyd-dimethyl-acetal bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben anderen Produkten (F., C. r. 138, 289; Bl. [3] 31, 450). In geringer Menge beim Erhitzen von Hydrazo-benzol-dicarbonsäure-(2.2') (C., C. r. 140, 664; 143, 54; Bl. [3] 33, 1164; 35, 1275; A. ch. [8] 6, 412; 19, 212). In besserer Ausbeute bei der Einw. von Phosphoroxychlorid + Phosphorpentachlorid auf Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2'), zuletzt auf dem Wasserbad (C., C. r. 143, 54; Bl. [3] 35, 1276; A. ch. [8] 19, 208). Aus Benzaldehyd-2-azo-2'-benzoesäure allmählich in der Kälte, schnell in der Hitze oder in Gegenwart von Wasser (C., C. r. 140, 664; 143, 54; Bl. [3] 33, 1163; 35, 1275; A. ch. [8] 6, 410; 19, 212). In geringer Menge beim Erhitzen von Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') (C., A. ch. [8] 19, 212). Aus o,o'-Azoxybenzaldehyd in Aceton oder Ligroin bei längerer Einw. des Sonnenlichts bei 40° (BAMBERGER, B. 39, 4288; 44 [1911], 1978) oder beim Erwärmen mit Eisessig auf 60–70° (B., LUBLIN, B. 42, 1706; B., B. 44, 1974). Aus 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Bd. XXIV, S. 114) beim Erwärmen (C., C. r. 143, 56; Bl. [3] 35, 1278; A. ch. [8] 19, 213) oder bei Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (C., C. r. 143, 55; A. ch. [8] 19, 213). Aus 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure-äthylester beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei Einw. von Phenylisocyanat (C., C. r. 143, 55, 56; Bl. [3] 35, 1276, 1278; A. ch. [8] 19, 213, 214).

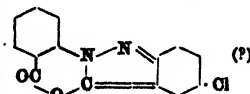
Gelbliche Blätter (aus Alkohol, Pyridin, Chloroform + Äther oder aus Eisessig). F: 294° (FREUNDLER, C. r. 136, 372; 138, 1425; Bl. [3] 31, 881; CARRÉ, C. r. 140, 664; Bl. [3] 33, 1164; A. ch. [8] 6, 411; 19, 212), 299–300° (korr.) (BAMBERGER, B. 44 [1911], 1975). Sublimiert oberhalb 250° (F., C. r. 136, 372; Bl. [3] 31, 881; C., A. ch. [8] 19, 212). Sehr schwer löslich in Alkohol (F., C. r. 136, 372; Bl. [3] 33, 1163; A. ch. [8] 6, 410; 19, 212) und in



Äther (B., B. 39, 4268), schwer löslich in Benzol (C., C. r. 143, 54) und in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (F., Bl. [3] 31, 881; C., A. ch. [8] 19, 212), etwas leichter in Pyridin (C., A. ch. [8] 19, 212), löslich in kaltem Chloroform (B., B. 44 [1911], 1975). Unlöslich in Säuren (F., Bl. [3] 31, 881; B., B. 39, 4268) und in kalten Alkalilauge (F., Bl. [3] 31, 881; C., Bl. [3] 33, 1163; A. ch. [8] 6, 410; B., B. 39, 4268), löslich in siedenden Alkalilauge (C., Bl. [3] 33, 1164; A. ch. [8] 6, 412). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge (C., C. r. 143, 54; Bl. [3] 35, 1276; A. ch. [8] 19, 209) oder beim Kochen mit 2n-Natronlauge + Aceton (B., B. 44 [1911], 1975) 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Bd. XXIV, S. 114).

Lacton der 2-[5(?)]-Chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure  $C_{14}H_9O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Azobenzol-dicarbon-säure-(2.2') beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in wasser-freiem Chloroform unter Kühlung, nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (FREUNDLER, C. r. 142, 1154; Bl. [4] 1, 208, 231). — Gelbe Prismen oder farblose Nadeln (aus Benzol). F: 241°. Siedet bei 25 mm oberhalb 250° ohne Zersetzung. — Liefert beim Behandeln mit warmer verdünnter Salpetersäure eine Verbindung  $C_{15}H_9O_2N_2Cl$  (s. u.) (F., Bl. [4] 1, 233). Gibt beim Erwärmen mit 5%iger alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 2-[2-Carboxy-phenyl]-5(?)-chlor-indazon (Bd. XXIV, S. 115) (F., Bl. [4] 1, 233).

Verbindung  $C_{15}H_9O_2N_2Cl$  (vielleicht [x-Chlor-x-x-dinitro-benzol]-<1 azo 2>-benzoesäure). B. Aus dem Lacton der 2-[5(?)]-Chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (s. o.) beim Behandeln mit warmer verdünnter Salpetersäure (FREUNDLER, Bl. [4] 1, 233). — Rote Blättchen. F: 225°.



2. 5-Phenyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol  $C_{15}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$  oder Dibenzoyldiazomethan, Diazodibenzoylmethan, „Anhydrid des Diazo-dibenzoylmethans“, „Dibenzoylmethandiazoanhydrid“  $C_{15}H_{10}O_2N_2 =$

$(C_6H_5 \cdot CO)_2C \begin{matrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{matrix}$  bzw.  $(C_6H_5 \cdot CO)_2C:N:N$ . Vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 479. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, Helv. 4 [1921], 239. — B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Dibenzoylmethan (WIELAND, BLOCH, B. 37, 2526; 39, 1491). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 115° (Zers.) (W., B.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol und Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (W., B.). — Entwickelt bei Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure sowie beim Erwärmen mit Salzsäure, Eisessig und Benzaldehyd Stickstoff (W., B., B. 37, 2525). Liefert mit Ammoniak Diazoacetophenon (Bd. XXIV, S. 142; Ergw. Bd. VII/VIII, S. 362) und Benzoesäure (W., B., B. 39, 1489). Gibt mit alkoh. Kalilauge Kaliumbenzoat und eine blutrote Lösung (W., B., B. 37, 2525; 39, 1489). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniumsulfid versetzte alkoh. Lösung entsteht 5-Phenyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol (s. u.) (W., B., B. 39, 1491). Gibt beim Erwärmen mit Anilin unter Entwicklung von 1 Mol Stickstoff  $\alpha$ -Benzoyl-phenyllessigsäureanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 277) (W., B., B. 37, 2528; WOLFF, A. 394 [1912], 46 Anm. 3; vgl. WISLICIENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 436 [1924], 93).

5-Phenyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol  $C_{15}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot N \end{matrix}$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniumsulfid versetzte alkoholische Lösung von Dibenzoyldiazomethan (s. o.) (WIELAND, BLOCH, B. 39, 1491). — Schuppen (aus Alkohol). F: 90–91°. Färbt sich am Licht violett; die Lösung wird am Licht allmählich gelb.

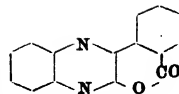
3. 3-Phenyl-4-phenacyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Phenyl-4-phenacyl-furazan  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C - C \cdot C_6H_5 \\ N \cdot O \cdot N \end{matrix}$ .

Oxim  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CH_2](C_6H_5)_2C_2ON_2$ . Zur Konstitution vgl. ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 I, 272; MORELLI, MA., R. A. L. [5] 17 I, 251. — B. Aus 3-Oximino-2.5-diphenyl-pyrrololemin bei Einw. von Hydroxylamin in alkal. Lösung, neben anderen Produkten (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 702). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 141–142°.

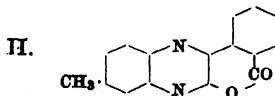
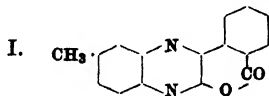
Oximbenzoat  $C_{22}H_{14}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot C:(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2](C_6H_5)_2C_2ON_2$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 123° (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 703).

## 12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ .

1. [Chinoxalino-2':3':3.4-isocumarin]<sup>1)</sup>, Lacton der 2-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure  $C_{15}H_9O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.2-Benzo-phenazin beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und allmählichem Zufügen von Chromessigsäure, neben anderen Produkten (O. FISCHER, SCHINDLER, B. 89, 2239). Aus 1.2-Benzo-phenazinchinon-(3.4) bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (F., SCH.). Aus 2-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure (Bd. XXV, S. 243) beim Schmelzen oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid (MANUELLI, SILVESTRI, G. 84 I, 497; F., SCH.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol, Benzol oder Aceton). F: 201–203° (M., S.), 207–208° (F., SCH.). Ist unzersetzt flüchtig (F., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Ligroin (M., S.; F., SCH.). Die Lösung in Benzol fluoresciert (M., S.). — Wird beim Erwärmen mit Alkalilaugen oder Barytwasser (M., S.) sowie mit Ammoniak, Natriumcarbonat-Lösung oder langsamer mit Wasser (F., SCH.) wieder zu 2-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure aufgespalten. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° 1'-Oxy-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin] (Bd. XXVI, S. 120) (M., S.).



2. 6'(oder 7')-Methyl-[chinoxalino-2':3':3.4-isocumarin]<sup>1)</sup>, Lacton der 2-[3-Oxy-6(oder 7)-methyl-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure  $C_{16}H_{10}O_4N_2$ , Formel I oder II. B. Aus 2-[3-Oxy-6(oder 7)-methyl-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure (Bd. XXV,



S. 243) beim Erhitzen auf 250° (MANUELLI, MASELLI, G. 85 II, 577). — Prismen oder Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 225°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° 1'-Oxy-6(oder 7)-methyl-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin] (Bd. XXVI, S. 121).

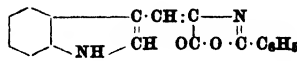
3. 3(bzw. 5)-Methyl-5(bzw. 3)-phenyl-4-[phthalidyl-(3)]-pyrazol  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , bzw. desmotrope Form.

1-4-Nitro-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-4-[phthalidyl-(3)]-pyrazol  $C_{24}H_{17}O_4N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Phthalidylbenzoylacetone(?) (Bd. XVII,

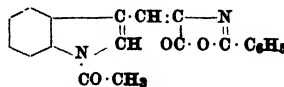
S. 574) beim Kochen mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, KOCH, B. 37, 586). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 169°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Aceton.

## 13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$ .

5-Oxo-2-phenyl-4-[indolyl-(3)-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[indolyl-(3)-methylen]-oxazon-(5)  $C_{19}H_{13}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist von ELLINGER, MATSUOKA, H. 109 [1920], 262 als 2-Phenyl-4-[[1-acetyl-indolyl-(3)]-methylen]-oxazon-(5) (s. u.) erkannt worden.



5-Oxo-2-phenyl-4-[[1-acetyl-indolyl-(3)]-methylen]-oxazon, 2-Phenyl-4-[[1-acetyl-indolyl-(3)]-methylen]-oxazon-(5)  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ELLINGER, MATSUOKA, H. 109 [1920], 262. — B. Aus Indolaldehyd-(3) und Hippursäure beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



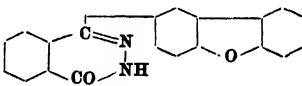
Natriumacetat auf dem Wasserbad (E., FLAMAND, *B.* 40, 3031; *H.* 55, 16; E., M., *H.* 109 [1920], 262). — Hellgelbe Tafeln (aus Chloroform). F: 205—206° (E., M., *H.* 109 [1920], 262). — Liefert beim Kochen mit 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Natronlauge  $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[indolyl-(3)]-propionsäure (Bd. XXII, S. 313) (E., F., *B.* 40, 3031; *H.* 55, 17).

#### 14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2N_2$ .

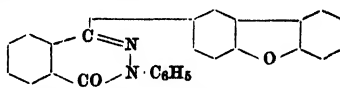
Phthalid-[4'5'-diphenyl-imidazolidin]-spiran-(3,2'), Lacton des 2-Oxy-4,5-diphenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-imidazolidins  $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} CO$ . Eine Verbindung, für die diese Konstitution in Betracht gezogen wurde, s. Bd. XVII, S. 481.

#### 15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$ .

3-[4-Oxo-3,4-dihydro-phthalazinyl-(1)]-diphenylenoxyd, 1-[6,6'-Oxido-diphenyl-(3)]-phthalazon-(4)  $C_{20}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.



3-[3-Phenyl-4-oxo-3,4-dihydro-phthalazinyl-(1)]-diphenylenoxyd, 3-Phenyl-1-[6,6'-oxido-diphenyl-(3)]-phthalazon-(4)  $C_{26}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-[2-Carboxy-benzoyl]-diphenylenoxyd (Bd. XVIII, S. 448) beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (STÜMMER, *M.* 28, 422). — Tafeln (aus Eisessig). F: 221—223°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.



#### 16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2N_2$ .

1. 3,3-Di-[indolyl-(3)]-phthalid, 3,3'-Phthalidyliden-di-indol  $C_{24}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown NH \end{array} CH \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup HC \\ \diagdown NH \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$ .

3,3-Bis-[1-methyl-indolyl-(3)]-phthalid(?), 3,3'-Phthalidyliden-bis-[1-methyl-indol] (?)  $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown N(CH_3) \end{array} CH \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup HC \\ \diagdown N(CH_3) \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown \end{array} C_6H_4 (?)$ . B.

Beim Erhitzen von 1 Tl. N-Methyl-indol mit 1 Tl. Phthalsäureanhydrid und wenig Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* 242, 382). — Prismen (aus Aceton). F: 300° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Aceton. Unlöslich in verd. Alkalien.

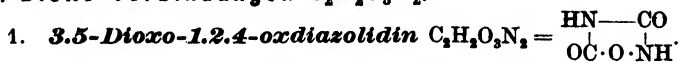
2. 3,3-Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-phthalid(?), 3,3'-Phthalidyliden-bis-[2-methyl-indol] (?), Dimethyl-isoidophthalon(?)  $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown NH \end{array} C \cdot CH_3 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_3 \cdot C \\ \diagdown NH \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown \end{array} C_6H_4 (?)^1$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 2 Mol 2-Methyl-indol und 1 Mol Phthalylchlorid in wasserfreiem Benzol am Rückflußkühler auf 150—160° (RENZ, *B.* 37, 1221). — Ziegelroter Niederschlag. F: 212°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol. Die rote Lösung in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt. —  $C_{26}H_{20}O_2N_2 + HCl$ . Rotes Pulver. F: 272—273°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Methanol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Schwer löslich in Salzsäure.

<sup>1</sup> Wird neuerdings von ODDO (*G.* 56 [1926], 441) und von O., PEROTTI (*G.* 56 [1926], 444) als  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown NH \end{array} C \cdot CH_3 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_3 \cdot C \\ \diagdown NH \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$  angesehen.

## B. Dioxo-Verbindungen.

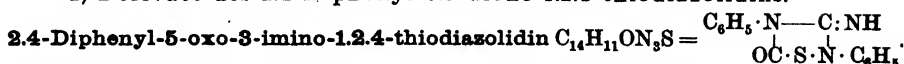
### 1. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O_3 N_2$ .

#### 1. Dioxo-Verbindungen $C_2 H_2 O_3 N_2$ .

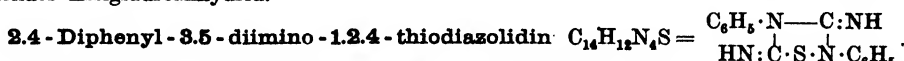


A. Funktionelle Derivate des 3.5-Dioxo-1.2.4-thiodiazolidins.

a) Derivate des 2.4-Diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-thiodiazolidins.

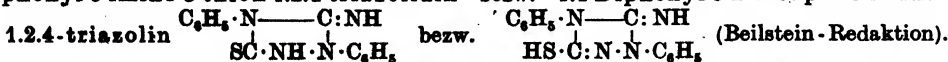


B. Bei gelindem Kochen von 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit rauchender Salzsäure (DOST, B. 39, 863). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Löslich in Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 160–180° oder bei der Einw. von Zink in Eisessig und Salzsäure (D: 1,124) N.N'-Diphenyl-guanidin. Beständig gegen siedendes Essigsäureanhydrid.



Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref., 799. — B. Aus Phenylthioharnstoff beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure auf dem Wasserbad sowie bei der Einw. von Eisenchlorid oder alkoh. Jod-Lösung (Hec., B. 22, 1177). Entsteht auch aus Phenylthioharnstoff beim Versetzen mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 3–5°, neben Phenylsenfö (HALLER, DOST, M. 27, 277; vgl. Hec., B. 22, 1177) oder bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid in wenig Alkohol in der Kälte (FROMM, HEYDER, B. 42, 3806). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (Hec., B. 22, 1177; DOST, B. 39, 863), 190° (HALLER, DOST), 198° (FR., HEY.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig (Hec., B. 22, 1178). — Liefert beim Behandeln mit Brom in alkoh. Lösung 2(oder 4)-Phenyl-4(oder 2)-[x-brom-phenyl]-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin (HUGERSHOFF, B. 34, 3135). Gibt bei gelindem Kochen mit rauchender Salzsäure 2.4-Diphenyl-5-oxo-3-imino-1.2.4-thiodiazolidin (DOST). Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Behandeln mit Zink und Salzsäure erhält man N.N'-Diphenyl-guanidin (Hec., *Öf. Sv.* 1892, 83, 85; B. 25 Ref., 799). Geht beim Erhitzen mit 10%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145–150° in eine isomere Verbindung  $C_{14} H_{11} N_4 S$  vom Schmelzpunkt 198° (s. u.) über (DOST). Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht Phenylcyanamid (Hec., *Öf. Sv.* 1892, 80). Beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 100° bildet sich ein öliges N-Äthyl-Derivat, das von Zink und Salzsäure in N.N'-Diphenyl-guanidin, Äthylamin, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd gespalten wird (Hec., *Öf. Sv.* 1892, 89). Beim Einleiten von Dicyan in eine warme alkoholische Lösung von 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin erhält man eine Verbindung  $C_{14} H_{11} N_6 S$  [Nadeln (aus Alkohol); ziemlich leicht löslich in Alkohol; beständig gegen siedende Salzsäure] (Hec., B. 22, 1180). Gibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid 2.4-Diphenyl-3-imino-5-acetimino-1.2.4-thiodiazolidin (Hec., B. 22, 1179; *Öf. Sv.* 1892, 88; FR., HEY.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 100° 2.4-Diphenyl-3-imino-5-[dithiocarboxy-imino]-1.2.4-thiodiazolidin (S. 662) (Hec., *Öf. Sv.* 1892, 88; FR., HEY.). Beim Kochen mit Anilin, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin wird Ammoniak abgespalten (Hec., *Öf. Sv.* 1892, 87). —  $C_{14} H_{11} N_4 S + HCl$ . Krystalle (FR., HEY.). —  $C_{14} H_{11} N_4 S + HNO_3$ . Krystalle (aus Wasser) (Hec., B. 22, 1178). —  $C_{14} H_{11} N_4 S + AgNO_3 + H_2 O$ . Krystalle. Verpufft beim Erhitzen (Hec., B. 22, 1178). Wird am Sonnenlicht geschwärzt. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol. —  $2C_{14} H_{11} N_4 S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol (Hec., B. 22, 1178).

Isomere Verbindung  $C_{14} H_{11} N_4 S$  vom Schmelzpunkt 198°, vielleicht 1.4-Diphenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin bzw. 1.4-Diphenyl-3-mercapto-5-imino-



B. Beim Erhitzen von 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit 10%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145–150° (DOST, B. 39, 865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in Chloroform. Spureweise löslich in heißer konzentrierter Salzsäure; verharzt bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure;

fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 140°. Liefert bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl-derivat  $C_{16}H_{14}ON_4S$  [Schuppen (aus Alkohol); F: 235°]. Beim Kochen mit Phenylisocyanat in Toluol entsteht eine Verbindung  $C_{28}H_{22}O_2N_4S$  [Krystalle (aus Benzol + Ligroin); F: 168°].

**2.4 - Diphenyl - 3.5 - bis - phenylimino - 1.2.4 - thiodiazolidin**  $C_{26}H_{20}N_4S =$

$C_6H_5 \cdot N \text{---} C:N \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Of. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref., 799. —

$C_6H_5 \cdot N : \dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_6H_5$ . B. Aus N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 394) beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd in alkoholisch-wässriger Salzsäure (HECTOR, B. 23, 358) oder beim Behandeln mit Brom in alkoh. Lösung (HUGERSHOFF, B. 36, 3131). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136° (Hv.). Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin (Hv.).

**2.4 - Diphenyl - 3 - imino - 5 - acetimino - 1.2.4 - thiodiazolidin**  $C_{16}H_{14}ON_4S =$

$C_6H_5 \cdot N \text{---} C:NH$

Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Of. Sv.* 1892, 88ff. — B. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin (HEC., B. 22, 1179; FROMM, HEYDER, B. 42, 3807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (HEC., B. 22, 1179), 240° (FR., HEY.).

**2.4 - Diphenyl - 3 - imino - 5 - benzimino - 1.2.4 - thiodiazolidin**  $C_{21}H_{16}ON_4S =$

$C_6H_5 \cdot N \text{---} C:NH$

B. Aus 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin beim Kochen mit Benzoylchlorid (HECTOR, B. 22, 1179) oder beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Natronlauge im Rohr (H., *Of. Sv.* 1892, 88; B. 25 Ref., 800). — Blättchen. F: 238°.

**2.4-Diphenyl-3-imino-5-[dithiocarboxy-imino]-1.2.4-thiodiazolidin**  $C_{16}H_{12}N_4S_2 =$

$C_6H_5 \cdot N \text{---} C:NH$

B. Aus 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 100° (HECTOR, *Of. Sv.* 1892, 88; B. 25 Ref., 800) oder bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (FROMM, HEYDER, B. 42, 3807). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (FR., HEY.). Sehr schwer löslich in Alkohol (HEC.). — Beim Kochen mit Alkohol wird Rhodanwasserstoff abgespalten (HEC.).

**2.4 - Diphenyl - 3 (oder 5) - imino - 5 (oder 3) - nitrosimino - 1.2.4 - thiodiazolidin**

$C_{14}H_{11}ON_4S =$   $C_6H_5 \cdot N \text{---} C:NH$  oder  $C_6H_5 \cdot N \text{---} C:N \cdot NO$   
 $ON:N \cdot \dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_6H_5$  oder  $HN:\dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin und Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (HECTOR, B. 22, 1179). — Grüner Niederschlag. Wird beim Trocknen gelb. Verpufft beim Erhitzen bei 179°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

**2 (oder 4) - Phenyl - 4 (oder 2) - [x-brom - phenyl] - 3.5 - diimino - 1.2.4 - thiodiazolidin**

$C_{14}H_{11}N_4BrS =$   $C_6H_4Br \cdot N \text{---} C:NH$  oder  $C_6H_5 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $HN:\dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_6H_5$  oder  $HN:\dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus Phenylthioharnstoff und Brom in Alkohol (HUGERSHOFF, B. 34, 3135). Entsteht auch beim Behandeln von 2.4-Diphenyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Brom in alkoh. Lösung (H.). — F: 172°. Löslich in heißem Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. —  $C_{14}H_{11}N_4BrS + HBr$ . Krystalle (aus Wasser). F: 242—244°.

**b) Derivate von 2.4-Ditolyl-3.5-dioxo-1.2.4-thiodiazolidinen.**

**2.4 - Di - o - tolyl - 3.5 - diimino - 1.2.4 - thiodiazolidin**  $C_{16}H_{12}N_4S =$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$

$HN:\dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Of. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref.,

799. — B. Bei kurzem Kochen von o-Tolyl-thioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (HECTOR, B. 23, 366). — F: 135° (H., B. 23, 366). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton (H., B. 23, 366). — Beim Einleiten von Dicyan in die alkoh. Lösung entsteht eine Verbindung  $C_{17}H_{12}N_6S$  [undeutliche Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 89°; sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln] (H., B. 23, 368). — Salze: H., B. 23, 367. —  $C_{16}H_{12}N_4S + HCl + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). F: 219°. —  $C_{16}H_{12}N_4S + AgNO_3$ . Weiß. Verpufft beim Erhitzen. Schwärzt sich am Sonnenlicht. Schwer löslich in siedendem Alkohol. —  $2C_{16}H_{12}N_4S + 2HCl + HgCl_2$ . Nadeln. F: 232°. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $2C_{16}H_{12}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Braungelbe Krystalle. F: 192°. — Pikrat  $C_{16}H_{12}N_4S + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 201°. Löslich in Alkohol.

**2,4-Di-o-tolyl-3-imino-5-acetimino-1,2,4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{18}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $CH_3 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2,4-Di-o-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid (H., B. 23, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°.

**2,4-Di-o-tolyl-3-imino-5-benzimino-1,2,4-thiodiazolidin**  $C_{23}H_{20}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $C_6H_5 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2,4-Di-o-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin mit Benzoylchlorid (H., B. 23, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

**2,4-Di-o-tolyl-3(oder 5)-imino-5(oder 3)-nitrosimino-1,2,4-thiodiazolidin**  
 $C_{18}H_{18}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:N \cdot NO$   
 $ON \cdot N \cdot C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  oder  $HN \cdot C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Di-o-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin und Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (HECTOR, B. 23, 368). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol.

**2,4-Di-p-tolyl-5-oxo-3-imino-1,2,4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{18}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $OC \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei gelindem Kochen von 2,4-Di-p-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin mit rauchender Salzsäure (DOST, B. 39, 864). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 163°.

**2,4-Di-p-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{18}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $HN \cdot C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref., 799. — B. Bei kurzem Kochen von p-Tolyl-thioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (H., B. 23, 364). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 127° (H., B. 23, 364). — Liefert bei gelindem Kochen mit rauchender Salzsäure 2,4-Di-p-tolyl-5-oxo-3-imino-1,2,4-thiodiazolidin (DOST, B. 39, 864). Beim Erhitzen mit 10%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145—150° entsteht eine isomere Verbindung  $C_{18}H_{18}N_4S$  vom Schmelzpunkt 203° (s. u.) (D.). Beim Einleiten von Dicyan in die alkoh. Lösung erhält man eine Verbindung  $C_{18}H_{18}N_4S$  [Blätter (aus Alkohol); F: 190°] (H., B. 23, 365). — Salze: H., B. 23, 364. —  $C_{18}H_{18}N_4S + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). F: 233° (Zers.). —  $C_{18}H_{18}N_4S + AgNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle. F: 177° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen. Schwärzt sich am Sonnenlicht. Schwer löslich in Alkohol. —  $2C_{18}H_{18}N_4S + 2HCl + HgCl_2$ . Nadeln. F: 114—119°. Leicht löslich in Alkohol. —  $2C_{18}H_{18}N_4S + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Braungelbe Krystalle. F: 106°. — Pikrat  $C_{18}H_{18}N_4S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 238° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

Isomere Verbindung  $C_{18}H_{18}N_4S$  vom Schmelzpunkt 203°, vielleicht 1,4-Di-p-tolyl-5-imino-3-thion-1,2,4-triazolidin bzw. 1,4-Di-p-tolyl-3-mercapto-5-imino-1,2,4-triazolin  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $SC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $HS \cdot C \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Beilstein-Redaktion). B. Beim Erhitzen von 2,4-Di-p-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin mit 10%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145—150° (DOST, B. 39, 865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Löslich in Chloroform. Löst sich nur spurenweise in heißer konzentrierter Salzsäure und verharzt bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure; fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus.

**2,4-Di-p-tolyl-3,5-bis-p-tolylimino-1,2,4-thiodiazolidin**  $C_{30}H_{28}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$   
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von N,N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit Brom in warmem Alkohol, neben wenig 2-p-Toluidino-6-methyl-benzthiazol (HUGER-HOFF, B. 36, 3133). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

**2,4-Di-p-tolyl-3-imino-5-acetimino-1,2,4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{18}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $CH_3 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2,4-Di-p-tolyl-3,5-diimino-1,2,4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid (H., B. 23, 365). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (H., B. 23, 365).

**2.4-Di-p-tolyl-3-imino-5-benzimino-1.2.4-thiodiazolidin**  $C_{23}H_{20}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $C_6H_5 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2.4-Di-p-tolyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Benzoylchlorid (H., B. 23, 365). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

**2.4-Di-p-tolyl-3(oder 5)-imino-5(oder 3)-nitrosimino-1.2.4-thiodiazolidin**  
 $C_{16}H_{14}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:NH$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} C:N \cdot NO$   
 $ON:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  oder  $HN:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2.4-Di-p-tolyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin und Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (HECTOR, B. 23, 366). — Gelbe Körner (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

c) Weitere N-Derivate des 3.5-Dioxo-1.2.4-thiodiazolidins.

**2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{20}N_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $HN:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref., 799. — B. Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-thioharnstoff und Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (H., B. 23, 368). — F: 79° (H., B. 23, 368). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Wasser (H., B. 23, 368). — Beim Einleiten von Dicyan in die alkoh. Lösung erhält man eine Verbindung  $C_{20}H_{20}N_6S$  [undeutliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin); F: 103°] (H., B. 23, 370). — Salze: H., B. 23, 369. —  $C_{18}H_{20}N_4S + AgNO_3$ . Wird am Sonnenlicht geschwärzt und verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in siedendem Alkohol. —  $2C_{18}H_{20}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Braungelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 214—217°. — Pikrat  $C_{18}H_{20}N_4S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. F: 218°. Leicht löslich in Alkohol.

**2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3-imino-5-acetimino-1.2.4-thiodiazolidin**  
 $C_{20}H_{22}ON_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $CH_3 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid (H., B. 23, 369). — Nadeln (aus Alkohol).

**2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3-imino-5-benzimino-1.2.4-thiodiazolidin**  
 $C_{22}H_{24}ON_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $C_6H_5 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Benzoylchlorid (H., B. 23, 369). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°.

**2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3(oder 5)-imino-5(oder 3)-nitrosimino-1.2.4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{20}ON_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} C:NH$  oder  
 $ON:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  oder  
 $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} C:N \cdot NO$   
 $HN:C \cdot S \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin und Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (HECTOR, B. 23, 370). — Braune Krystalle. F: 146°. Leicht löslich in Alkohol.

**2.4-Di-α-naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin**  $C_{22}H_{18}N_4S = C_{10}H_7 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $HN:C \cdot S \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref., 799. — B. Bei kurzem Kochen von α-Naphthyl-thioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd in Wasser bei Gegenwart von etwas Salzsäure (H., B. 23, 359). — Krystalle (aus Aceton) vom Schmelzpunkt 136°; Nadeln mit  $1C_6H_5O$  (aus Alkohol); schmilzt alkoholhaltig bei 104° (H., B. 23, 360). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (H., B. 23, 360). — Beim Einleiten von Dicyan in die warme alkoholische Lösung entsteht eine Verbindung  $C_{24}H_{18}N_6S$  [Krystalle; F: 203°] (H., B. 23, 361). — Salze: H., B. 23, 360. —  $C_{22}H_{18}N_4S + AgNO_3$ . Niederschlag. Schwärzt sich am Sonnenlicht. Unlöslich in Alkohol. —  $2C_{22}H_{18}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Braun. F: 224—225° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_{22}H_{18}N_4S + C_6H_5O_7N_3 + \frac{1}{2}C_6H_5 \cdot OH$ . Gelbe Körner (aus Alkohol).

**2.4-Di-α-naphthyl-3-imino-5-acetimino-1.2.4-thiodiazolidin**  $C_{24}H_{20}ON_4S = C_{10}H_7 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $CH_3 \cdot CO:N:C \cdot S \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim

Kochen von 2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid (H., B. 23, 361). — Nadeln (aus Alkohol). F: 263° (H., B. 23, 361).

2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl-3-imino-5-benzimino-1.2.4-thiodiazolidin  $C_{22}H_{20}ON_4S =$   
 $C_{10}H_7 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $C_6H_5 \cdot CO:N \cdot \dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Benzoylchlorid (H., B. 23, 361). — F: 270°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2.4-Di- $\beta$ -naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin  $C_{22}H_{18}N_4S =$   
 $C_{10}H_7 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $HN \cdot \dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 87; B. 25 Ref., 799. — B. Beim Kochen von  $\beta$ -Naphthyl-thioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (H., B. 23, 362). — Graues Pulver (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 110–117° (H., B. 23, 362). — Beim Einleiten von Dicyan in die alkoh. Lösung erhält man eine Verbindung  $C_{24}H_{18}N_6S$  [undeutliche Krystalle (aus Alkohol); F: 200°] (H., B. 23, 363). — Salze: H., B. 23, 362. —  $C_{22}H_{18}N_4S + AgNO_3$ . Wird am Sonnenlicht geschwärzt. Sehr schwer löslich in Alkohol. —  $2C_{22}H_{18}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Braungelb. Zersetzt sich bei 236–240°. — Pikrat  $C_{22}H_{18}N_4S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbes Pulver. F: 178°. Schwer löslich in Alkohol.

2.4-Di- $\beta$ -naphthyl-3-imino-5-acetimino-1.2.4-thiodiazolidin  $C_{24}H_{18}ON_4S =$   
 $C_{10}H_7 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $CH_3 \cdot CO:N \cdot \dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2.4-Di- $\beta$ -naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid (H., B. 23, 363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (H., B. 23, 363).

2.4-Di- $\beta$ -naphthyl-3-imino-5-benzimino-1.2.4-thiodiazolidin  $C_{22}H_{20}ON_4S =$   
 $C_{10}H_7 \cdot N \text{---} C:NH$   
 $C_6H_5 \cdot CO:N \cdot \dot{C} \cdot S \cdot N \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. HECTOR, *Öf. Sv.* 1892, 88ff. — B. Beim Kochen von 2.4-Di- $\beta$ -naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Benzoylchlorid (H., B. 23, 363). — F: 247° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

#### B. 3.5-Dithion-1.2.4-thiodiazolidin und Derivate.

3.5-Dithion-1.2.4-thiodiazolidin bzw. 3.5-Dimercapto-1.2.4-thiodiazol  $C_4H_4N_2S_3 =$   
 $HN \text{---} CS \quad N \text{---} C \cdot SH$   
 $SC \cdot S \cdot NH$  bzw.  $HS \cdot \dot{C} \cdot S \cdot N$  bzw. weitere desmotrope Formen, „Persulfocyan-säure“. B. Die Salze entstehen beim Kochen von Xanthanwasserstoff (S. 511) mit Alkalilaugen bis zur Auflösung des zuerst ausfallenden Schwefels (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 373; HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 290; ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, B. 42, 2923). — Ist in freiem Zustand nicht bekannt (KL.; H., W.). Die Lösungen der Salze werden von Jod oder Kaliumpermanganat oxydiert (KL.). Beim Ansäuern der konz. Lösungen der Salze erhält man Xanthanwasserstoff (KL.; H., W.). Beim Behandeln der Salze mit Methyljodid in Alkohol entsteht Persulfocyan-säure-dimethylester (S. 616) (H., W.). — Ammoniumsalz. B. Beim Behandeln von Xanthanwasserstoff mit Ammoniak in Alkohol (H., W.). Krystalle. Geht in trockenem Zustande unter Abgabe von Ammoniak in Xanthanwasserstoff über. — Neutrales Kaliumsalz. Zerfließliche Masse (KL.). —  $Ag_2C_4N_2S_3$ . Gelblicher Niederschlag (KL.; H., W.). Schwärzt sich nicht beim Erhitzen (H., W.). —  $BaC_4N_2S_3 + 4H_2O$ . B. Beim Erhitzen von Xanthanwasserstoff mit Barytwasser (KL.; H., W.). Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (KL.). Verliert 3 Mol Wasser bei 110°, das vierte erst bei 150°. — Kupfersalz. Dunkelgrüner Niederschlag (KL.; H., W.). —  $PbC_4N_2S_3$ . Gelber Niederschlag (KL.). Unlöslich in Wasser.

2.4-Dimethyl-3.5-dithion-1.2.4-thiodiazolidin  $C_4H_8N_2S_3 =$   
 $CH_3 \cdot N \text{---} CS$   
 $SC \cdot S \cdot N \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 280. — B. Aus 4-Methyl-5-methylimino-3-thion-1.2.4-dithiazolidin (S. 512) bei kurzem Erhitzen oder besser beim Kochen mit alkoh. Ammoniak (FREUND, ASBRAND, A. 285, 179). — Grünliche Säulen (aus Alkohol). F: 120° (F., A.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, Äther und Benzol, leicht in Chloroform (F., A.). — Gibt mit Brom ein Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 127° bis 128° (F., A.). Geht beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure oder mit Anilin oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wieder in 4-Methyl-5-methylimino-3-thion-1.2.4-dithiazolidin über (F., A.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° erhält man N-Methyl-thioharnstoff und Schwefel (F., A.).

2. **2,5-Dioxo-1,3,4-oxdiazolidin, Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-anhydrid**  $C_2H_2O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

*A. Funktionelle Derivate des 2,5-Dioxo-1,3,4-oxdiazolidins.*

**3-Phenyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-oxdiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-amino-1,3,4-oxdiazolon-(2)**  $C_8H_7O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Aus 1-Phenyl-

semicarbazid und Phosgen in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2463; vgl. F., KUH, B. 23, 2833, 2844). Beim Kochen von 3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1,3,4-oxdiazolon-(2) (s. u.) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (F., KUH). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 166° bis 167° (F., G.; F., KUH). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Wasser (F., G.). Unlöslich in Ammoniak und Alkalien (F., G.).

**3-Phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1,3,4-oxdiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-anilino-1,3,4-oxdiazolon-(2)**  $C_{14}H_{11}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$

B. Beim Eintragen von 1,4-Diphenyl-semicarbazid in eine Lösung von Phosgen in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2465; vgl. F., KUH, B. 23, 2822, 2844). — Nadeln (aus Eisessig). F: 173° (F., G.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (F., G.).

**3-Phenyl-2-oxo-5-phenylhydrazono-1,3,4-oxdiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1,3,4-oxdiazolon-(2)**  $C_{14}H_{11}O_2N_4 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Beim Erhitzen von 1,5-Diphenyl-carbohydrazid (Bd. XV,

S. 292) mit Phosgen in Toluol-Lösung im Rohr auf 100° (FREUND, KUH, B. 23, 2831). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 180—181°. Löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Toluol. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Eisenchlorid in verd. Alkohol 5-Benzolazo-3-phenyl-1,3,4-oxdiazolon-(2) (Syst. No. 4615). Beim Kochen mit Zinn und alkoh. Salzsäure erhält man 3-Phenyl-5-amino-1,3,4-oxdiazolon-(2) (s. o.).

**3-o-Tolyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-oxdiazolidin** bzw. **3-o-Tolyl-5-amino-1,3,4-oxdiazolon-(2)**  $C_8H_7O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Bei der Einw. von Phosgen auf 1-o-Tolyl-semicarbazid (KÖNIG, B. 26, 2876). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 131°.

**3-α-Naphthyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-oxdiazolidin** bzw. **3-α-Naphthyl-5-amino-1,3,4-oxdiazolon-(2)**  $C_{12}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Bei der Einw. von Phosgen auf 1-α-Naphthyl-semicarbazid in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur oder in Aceton unter Kühlung (FREUND, SCHUFFAN, B. 24, 4188). — Farblose Blättchen (aus Alkohol), die sich an der Luft schnell bräunen. F: 212°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

**2-Oxo-5-imino-1,3,4-oxdiazolidin-[α-propionsäure]-(3)-äthylester** bzw. **5-Amino-1,3,4-oxdiazolon-(2)-[α-propionsäure]-(3)-äthylester**  $C_7H_{11}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Beim Erhitzen von α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester mit Phosgen und Natriumdicarbonat in Benzol bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung (BAILEY, ACRES, B. 33, 1537). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 57°. Siedet bei 195° unter geringer Gelbfärbung.

*B. Funktionelle Derivate des 5-Oxo-2-thion-1,3,4-oxdiazolidins.*

**3-α-Naphthyl-5-imino-2-thion-1,3,4-oxdiazolidin** bzw. **3-α-Naphthyl-5-amino-1,3,4-oxdiazolthion-(2)**  $C_{12}H_9ON_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \end{array}$  B.

Beim Erwärmen von 1-α-Naphthyl-semicarbazid mit Thiophosgen in Benzol auf 80° (FREUND, SCHUFFAN, B. 24, 4189). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff.

**5-Imino-2-thion-1.3.4-oxdiazolidin- $[\alpha$ -propionsäure]-(3)-äthylester** bzw. **5-Amino-1.3.4-oxdiazolthion-(2)- $[\alpha$ -propionsäure]-(3)-äthylester**  $C_7H_{11}O_2N_2S =$   
 $HN-N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $N-N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$   $B.$  Beim Erhitzen  
 $HN : \overset{\cdot}{C} : O \cdot \overset{\cdot}{C}S$  bzw.  $H_2N \cdot \overset{\cdot}{C} : O \cdot \overset{\cdot}{C}S$   
 von  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-äthylester mit Thiophosgen und Natriumdicarbonat in Benzol bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwicklung (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1537). — Asbest-ähnliche Nadeln (aus 25%igem Alkohol).  $F: 117,5^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und heißem Benzol, schwer in Wasser.

*C. Funktionelle Derivate des 2.5-Dioxo-1.3.4-thiodiazolidins.*

*1. Derivate, die nur durch Veränderung der CO-Gruppe entstanden sind.*

**5-Oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **5-Amino-1.3.4-thiodiazolon-(2)** bzw. **2-Oxy-5-amino-1.3.4-thiodiazol**  $C_2H_4ON_2S =$   
 $HN-NH$  bzw.  $HN-N$   
 $OC \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} : NH$  bzw.  $OC \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} : NH_2$  bzw.  
 $N-N$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* 55 [1922], 342; A., BIELICH, *B.* 56 [1923], 2279 Anm. 5; GUHA, *Am. Soc.* 45 [1923], 1038; JANNIAH, GUHA, *Am. Soc.* 52 [1930], 4863; *Journ. Indian Inst. of Science*, Ser. A. 16, [1933], 19; *C.* 1933 II, 1032. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Carbaminylthiosemicarbazid (Bd. III, S. 196) mit konz. Salzsäure (D: 1,19) (FREUND, SCHANDER, *B.* 29, 2509; vgl. JANNIAH, GUHA, *Journ. Indian Inst. of Science*, Ser. A. 16, 21, 24; *C.* 1933 II, 1032). Beim Kochen von N-Anilinoformyl-N'-aminothioformyl-hydrazin mit konz. Salzsäure (D: 1,19) (F., SCH.). — Krystalle (aus Wasser).  $F: 177^\circ$  (F., SCH.; JANNIAH, GUHA, *Journ. Indian Inst. of Science*, Ser. A. 16, 21, 24; *C.* 1933 II, 1032). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Essig; kaum löslich in Isoamylalkohol, Essigester und Chloroform (F., SCH.). Unzerstört löslich in kalter verdünnter Natronlauge (F., SCH.). Liefert mit konz. Salzsäure ein krystallinisches, leicht hydrolysierbares Hydrochlorid (F., SCH.). — Wird beim Erwärmen mit Eisenchlorid oder Wasserstoffperoxyd-Lösungen nicht verändert (F., SCH.).

**2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **2.5-Diamino-1.3.4-thiodiazol**  $C_2H_4N_4S =$   
 $HN-NH$  bzw.  $N-N$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, *B.* 46 [1913], 2243; B., LOTZ, *J. pr.* [2] 90 [1914], 260; FROMM, *A.* 426 [1922], 326; 433 [1923], 1; STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] 122 [1929], 290. — *B.* Neben 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 674) beim Kochen von Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamid (Bd. III, S. 196) mit Salzsäure (D: 1,19) (FREUND, IMGART, *B.* 28, 949, 950). — Fast farblose Säulen (aus Wasser).  $F: 210-212^\circ$  (FREUND, *B.* 27, 1775),  $210^\circ$  (FROMM, *A.* 433 [1923], 8),  $210-211^\circ$  (GUHA, *Am. Soc.* 45 [1923], 1039). Leicht löslich in Wasser (F., I.; vgl. G.). —  $C_2H_4N_4S + HCl + H_2O$ . Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., I.).

Diacetylderivat  $C_6H_8O_4N_4S = SC_2H_4N_4(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FREUND, IMGART, *B.* 28, 950). — Nadeln (aus Wasser). Beginnt sich bei  $291^\circ$  zu bräunen und schmilzt oberhalb  $315^\circ$  (F., I.; GUHA, *Am. Soc.* 45, 1039). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (F., I.).

**2.5-Bis-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **2.5-Bis-methylamino-1.3.4-thiodiazol**  $C_4H_8N_4S =$   
 $HN-NH$  bzw.  $N-N$   
 $CH_3 \cdot N : \overset{\cdot}{C} : S \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} : S \cdot \overset{\cdot}{C} : NH \cdot CH_3$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] 90 [1914], 263. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUND, *B.* 27, 1775; B., L.). —  $F: 177^\circ$  (F.).

**2.5-Bis-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **2.5-Bis-äthylamino-1.3.4-thiodiazol**  $C_6H_{12}N_4S =$   
 $HN-NH$  bzw.  $N-N$   
 $C_2H_5 \cdot N : \overset{\cdot}{C} : S \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} : S \cdot \overset{\cdot}{C} : NH \cdot C_2H_5$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, *B.* 46 [1913], 2243; B., LOTZ, *J. pr.* [2] 90 [1914], 257, 258, 263. — *B.* Neben 5-Äthylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 675) beim Erhitzen von Hydrazin-N,N'-bis-[thiocarbonsäure-äthylamid] (Bd. IV, S. 119) mit konz. Salzsäure (D: 1,19) (FREUND, IMGART, *B.* 28, 951, 954). — Säulen.  $F: 173^\circ$  (F., B. 27, 1775; F., I.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (F., I.). —  $C_6H_{12}N_4S + HCl + H_2O$ . Blättchen.  $F: 98^\circ$  (F., I.).

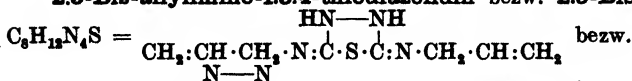


Methylderivat  $C_7H_{11}N_4S = SC_2HN_4(C_2H_5)_2(CH_3)$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 2.5-Bis-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol im Rohr auf  $100^\circ$  (FREUND, IMGART, *B.* 26, 954). — Öl. —  $C_7H_{11}N_4S + HI$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $181^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diacetylderivat  $C_{10}H_{15}O_2N_4S = SC_2N_4(C_2H_5)_2(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Bis-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (FREUND, IMGART, *B.* 26, 955). — Nadeln (aus Wasser). *F.*:  $165^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in verd. Salzsäure und wird durch Alkalien wieder gefällt.

Nitrosoderivat  $C_6H_{11}ON_4S = SC_2HN_4(C_2H_5)_2(NO)$ . *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine gekühlte Lösung von salzsauerm 2.5-Bis-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin in stark verdünnter Salzsäure (FREUND, IMGART, *B.* 26, 954). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). *F.*:  $145^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Salzsäure. — Wird von Alkalien schon in der Kälte unter Entwicklung von Isonitril-Geruch zersetzt.

## 2.5-Bis-allylimino-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 2.5-Bis-allylamino-1.3.4-thiodiazol



bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, *B.* 46 [1913], 2243; B., LOTZ, *J. pr.* [2] 90 [1914], 257; GUHA, *Am. Soc.* 45 [1923], 1036. — *B.* Beim Kochen von Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-allylamid] (Bd. IV, S. 214) mit Phosgen in Toluol (FREUND, WISCHEWIAWSKY, *B.* 26, 2878). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-allylamid] mit Salzsäure (D: 1,19) (F., HEILBRUN, *B.* 26, 859, 862). — Nadeln (aus Wasser). *F.*:  $147^\circ$  (F., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Wasser und Aceton, schwerer in Benzol (F., W.). —  $C_6H_{12}N_4S + HCl$ . Krystallisiert aus Wasser mit 3  $H_2O$  (F., W.), mit 1  $H_2O$  (GUHA, *Am. Soc.* 45 [1923], 1040). *F.*:  $49^\circ$  (F., W.). —  $C_6H_{12}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Schmilzt noch nicht bei  $280^\circ$  (F., W.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (F., W.).

Methylderivat  $C_8H_{14}N_4S = SC_2HN_4(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2(CH_3)$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 2.5-Bis-allylimino-1.3.4-thiodiazolidin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol auf  $100^\circ$  (FREUND, WISCHEWIAWSKY, *B.* 26, 2879). Die durch Behandeln des Hydrojodids mit kaltem Ammoniak erhaltene freie Base konnte nicht in reinem Zustand isoliert werden (F., W.). — Das Hydrochlorid gibt auf Zusatz von Kaliumnitrit keine Nitroso-Verbindung. —  $C_8H_{14}N_4S + HCl$ . Blättchen (aus Wasser). —  $C_8H_{14}N_4S + HI$ . Blättchen (aus Wasser und Alkohol). *F.*:  $167^\circ$ .

Nitrosoderivat  $C_6H_{11}ON_4S = SC_2HN_4(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2(NO)$ . *B.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine Lösung von salzsauerm 2.5-Bis-allylimino-1.3.4-thiodiazolidin (FREUND, WISCHEWIAWSKY, *B.* 26, 2879). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*:  $105^\circ$ .

## 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 2.5-Dianilino-1.3.4-thiodiazol

$C_{14}H_{18}N_4S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ | \quad | \\ C_6H_5 : N : C \cdot S : C : N \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ C_6H_5 : NH \cdot C \cdot S : C : NH \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{bzw. weitere desmotrope Form.}$  Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, *B.* 46 [1913], 2241; GUHA, *Am. Soc.* 45 [1923], 1036, 1040; JANNIAH, GUHA, *Journ. Indian Inst. of Science*, Ser. A. 16 [1933], 13, 16; *C.* 1933 I, 1031. — *B.* Aus Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid (Bd. XII, S. 414) beim Kochen mit Phosgen in Toluol (FREUND, WISCHEWIAWSKY, *B.* 26, 2880) oder beim Erwärmen in alkoh. Lösung (v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] 74, 225). Beim Kochen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid mit Eisessig (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit  $\frac{1}{2}$  Mol Hydrazin in Eisessig (v. W., St.). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*:  $239-240^\circ$  (F., W.),  $240^\circ$  (P.),  $247^\circ$  (GUHA, *Am. Soc.* 45, 1040).

## 2. Derivate, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppen bzw. dieser und der CO-Gruppen.

### a) Derivate des 3-Methyl-2.5-dioxo-1.3.4-thiodiazolidins.

3-Methyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin  $C_9H_9ON_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{S} : \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_5 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* 35, 975; 42, 4763; B., LIMPACH, *B.* 44 [1911], 566, 571. — *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid in eine Lösung von Phosgen in überschüssigem Toluol (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* 29, 2924). — Krystalle (aus Wasser). *F.*:  $163^\circ$  (M., S.). Leicht löslich in Isamylalkohol, schwer in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol (M., S.). Geht

bei längerem Erhitzen auf ca. 140° oder beim Schmelzen in 1-Methyl-4-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin (Bd. XXVI, S. 213) über (M., S.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf dem Wasserbad 1-Methyl-4-phenyl-5-methylmercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4672) (M., S.; B., Priv.-Mitt.).

**3-Methyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Methyl-5-anilino-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{18}H_{14}N_4S = \begin{matrix} & & HN-N\cdot CH_3 \\ & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot C\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N\cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . So formuliert auf Grund einer Priv.-Mitt. von BUSCH; vgl. auch B., HOLZMANN, *B.* **34**, 344; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 1573. — B. Beim Schmelzen von salzsaurem 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2921). Beim Erhitzen von 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid mit 1 Mol Phenylsenföf auf etwas über 100° (M., S.). — Krystalle (aus Wasser). F: 175° (M., S.). —  $2C_{15}H_{14}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag (M., S.).

b) Derivate des 3-Phenyl-2.5-dioxo-1.3.4-thiodiazolidins.

**3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin**  $C_{14}H_{11}ON_3S = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_5 \\ | \\ OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44** [1910], 228; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — B. Neben 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin (Bd. XXVI, S. 213) beim Behandeln von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 278) in Benzol mit Phosgen in Toluol (B., *B.* **42**, 4766). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). Schmilzt bei 139–140° unter Umlagerung in 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin (B.). Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther und Benzol (B.). Löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonatlösungen, unlöslich in Natriumacetat-Lösung (B.). — Geht beim Kochen in Alkohol allmählich in 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin über (B.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in wenig Pyridin und Wasser erhält man 4-Phenyl-3-benzoyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thio-diazolidin (S. 674) (B.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (B.). — Natriumsalz. Nadeln. Schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei 120°; sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol (B.).

**3-Phenyl-5-oxo-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolidin**  $C_{15}H_{11}O_2N_3S = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_5 \\ | \\ OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln von 3-Phenyl-5-äthoxy-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 691) mit Chlorwasserstoff bei 140–145° (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 129). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 206–207° zu einem rötlichgelben Öl. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in heißem Wasser sowie in Äther und Benzol. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 240°. —  $AgC_{15}H_{10}O_2N_3S$ . Hellgelber, amorpher Niederschlag.

**3-[3-Chlor-phenyl]-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin**  $C_{14}H_{10}ON_3ClS = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_4Cl \\ | \\ OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — B. Aus 4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 425) und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 108–110° (B.).

**3-[3-Brom-phenyl]-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin**  $C_{14}H_{10}ON_3BrS = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_4Br \\ | \\ OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — B. Aus 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 433) und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 118–119° (B.).

**3-[4-Brom-phenyl]-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin**  $C_{14}H_{10}ON_3BrS = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_4Br \\ | \\ OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — B. Aus 4-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 445) und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 169–170° (B.).

**3-Phenyl-2-oxo-5-imino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-amino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_8H_7ON_3S = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_5 \\ | \\ HN\cdot C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N\cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2N\cdot C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 2465; vgl. F., KUH,

*B.* 23, 2844). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: ca. 270° (*F.*, *G.*). Ziemlich leicht löslich in warmem Anilin, sehr schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton (*F.*, *G.*).

**3-Phenyl-2-oxo-5-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-methyl-amino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_9H_9ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$

*B.* Aus 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 294) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — *F.*: 240°.

**3-Phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{11}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$

*B.* Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 295) und Phosgen in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2466; vgl. *F.*, KUH, *B.* 23, 2844). — Nadeln (aus Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder Benzol). *F.*: 188° (*F.*, *G.*; MARCKWALD, *B.* 32, 1084). Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser (*F.*, *G.*). — Wird beim Behandeln mit alkal. Blei-Lösung nicht entschweifelt (*M.*, *B.* 25, 3109).

**3-Phenyl-2-oxo-5-[2.4-dimethyl-phenylimino]-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-asyymm.-m-xylidino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{16}H_{15}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 1-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 297) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — *F.*: 126°.

**3-Phenyl-2-oxo-5- $\alpha$ -naphthylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5- $\alpha$ -naphthylamino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{18}H_{13}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 1-Phenyl-4- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 297) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1086). — *F.*: 160°.

**3-[2-Chlor-phenyl]-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[2-Chlor-phenyl]-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{10}ON_2\text{ClS} =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 4-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1085). — *F.*: 171°.

**3-[3-Chlor-phenyl]-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[3-Chlor-phenyl]-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{10}ON_2\text{ClS} =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 4-Phenyl-1-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 425) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1085). — *F.*: 185–186°.

**3-[4-Chlor-phenyl]-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[4-Chlor-phenyl]-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{10}ON_2\text{ClS} =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 429) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — *F.*: 217°.

**3-[4-Chlor-phenyl]-2-oxo-5-[4-ohlor-phenylimino]-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[4-Chlor-phenyl]-5-[4-ohlor-anilino]-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_9ON_2\text{Cl}_2\text{S} =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$ . *B.* Aus 1.4-Bis-[4-ohlor-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 429) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — *F.*: 155°.

**3-[4-Brom-phenyl]-2-oxo-5-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[4-Brom-phenyl]-5-äthylamino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{10}H_{10}ON_2BrS = \begin{matrix} HN-N \cdot C_6H_4Br \\ C_4H_5 \cdot N : \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$

bzw.  $\begin{matrix} N-N \cdot C_6H_4Br \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus 4-Äthyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 445) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1084). — F: 244°.

**3-[4-Brom-phenyl]-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[4-Brom-phenyl]-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{10}ON_2BrS = \begin{matrix} HN-N \cdot C_6H_4Br \\ C_6H_5 \cdot N : \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$

bzw.  $\begin{matrix} N-N \cdot C_6H_4Br \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus 4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 445) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1084). — F: 216°.

**3-[4-Brom-phenyl]-2-oxo-5-β-naphthylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[4-Brom-phenyl]-5-β-naphthylamino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{18}H_{14}ON_2BrS = \begin{matrix} HN-N \cdot C_6H_4Br \\ C_{10}H_7 \cdot N : \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N \cdot C_6H_4Br \\ C_{10}H_7 \cdot NH \cdot \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus 1-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 446) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1086). — F: 254°.

**3-[3-Nitro-phenyl]-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[3-Nitro-phenyl]-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{10}O_2N_4S = \begin{matrix} HN-N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \cdot N : \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$

bzw.  $\begin{matrix} N-N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$ . B. Aus 4-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 466) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1085). — F: 223°.

**3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-anilino-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{20}H_{16}N_4S = \begin{matrix} HN-N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N : \dot{C} : S \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot \dot{C} : S \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

B. Beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 295) mit Phenylisocyaniddichlorid (Bd. XII, S. 447) in Chloroform (FREUND, KÖNIG, B. 26, 2873). Bei der Einw. von Phenylsenföl auf S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 280) (BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 330, 343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (F., K.), 155–156° (B., H.). Löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (F., K.). —  $C_{20}H_{16}N_4S + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol + Äther). Verliert bei ca. 140° Chlorwasserstoff und schmilzt bei 215° (F., K.). Schwer löslich in Wasser und Salzsäure (F., K.).

Methylderivat  $C_{21}H_{18}N_4S = SC_2N_4(C_6H_5)_3(CH_3)$ . B. Bei kurzem Erwärmen von 3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 344). — Säulen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 143–144°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert kein Nitrosamin.

Nitrosoderivat  $C_{20}H_{14}ON_4S = SC_2N_4(C_6H_5)_3(NO)$ . B. Bei allmählichem Eintragen von konz. Kaliumnitrit-Lösung in eine Lösung von salzsauerm 3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin in warmem Alkohol (FREUND, KÖNIG, B. 26, 2873). — Goldgelbe Nadelchen. Sehr unbeständig. Zersetzt sich bei 110°. Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft bald braun. Löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion.

**3-Phenyl-2-oxo-5-phenylhydrazono-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{14}H_{12}ON_4S = \begin{matrix} HN-N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot \dot{C} : S \cdot CO \end{matrix}$

B. Bei der Reduktion von 5-Benzolazo-3-phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(2) (Syst. No. 4615) mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (FREUND, KUH, B. 23, 2827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei schwachem Erwärmen der alkoh. Lösung mit Eisenchlorid-Lösung erhält man 5-Benzolazo-3-phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(2) zurück.

## c) Derivate von 3-Tolyl-2,5-dioxo-1,3,4-thiodiazolidinen.

**3-o-Tolyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-o-Tolyl-5-amino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_8H_9ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Bei der Einw. von Phosgen auf (nicht näher beschriebenes) 1-o-Tolyl-thiosemicarbazid (F: 156°) (KÖNIG, B. 26, 2876). — Nadeln (aus Eisessig). F: 278—279°.

**3-o-Tolyl-2-oxo-5-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-o-Tolyl-5-anilino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{15}H_{13}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Aus 4-Phenyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 501) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1085). — F: 197°.

**3-o-Tolyl-2-oxo-5-o-tolylhydrazono-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-o-Tolyl-5-o-tolylhydrazino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{16}H_{15}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Bei der Reduktion von 5-o-Toluolazo-3-o-tolyl-1,3,4-thiodiazolon-(2) mit Schwefelammonium in kaltem Alkohol (FREUND, WOLF, B. 24, 4203). — Prismen (aus Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Ligroin.

**3-m-Tolyl-5-oxo-2-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin**  $C_{15}H_{13}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, B. 44 [1911], 566. — B. Aus 4-Phenyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 507) und Phosgen (BUSCH, B. 42, 4769). — F: 125°.

**3-p-Tolyl-5-oxo-2-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin**  $C_{15}H_{13}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, B. 44 [1911], 566. — B. Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 519) und Phosgen (BUSCH, B. 42, 4769). — F: 144°.

**3-p-Tolyl-2-oxo-5-[4-chlor-phenylimino]-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-p-Tolyl-5-[4-chlor-anilino]-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{15}H_{11}ON_2ClS =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Aus 4-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 521) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1084). — F: 229—230°.

**3-p-Tolyl-2-oxo-5-β-naphthylimino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-p-Tolyl-5-β-naphthylamino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{15}H_{15}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Aus 1-p-Tolyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 521) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1086). — F: 210°.

**3-p-Tolyl-2-oxo-5-p-tolylhydrazono-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-p-Tolyl-5-p-tolylhydrazino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{16}H_{17}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. Bei der Reduktion von 5-p-Toluolazo-3-p-tolyl-1,3,4-thiodiazolon-(2) mit Schwefelammonium in Alkohol (FREUND, THILO, B. 24, 4196). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Eisenchlorid erhält man 5-p-Toluolazo-3-p-tolyl-1,3,4-thiodiazolon-(2) zurück.

## d) Weitere N-Derivate des 2,5-Dioxo-1,3,4-thiodiazolidins.

**3-Benzyl-5-oxo-2-methylimino-1,3,4-thiodiazolidin**  $C_{16}H_{17}ON_2S =$   $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  Zur Konstitution vgl. BUSCH, B. 42, 4763; B., LIMPACH, B. 44 [1911], 566. — B. Beim Erwärmen von 4-Methyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 541) mit

Phosgen in Benzol-Toluol-Lösung auf dem Wasserbad (BUSCH, OFFERMANN, *B.* 37, 2334). — Nadeln. *F.*: 117° (B., O.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin (B., O.). — Geht beim Schmelzen oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder Ansäuern der heißen alkalischen Lösung in 4-Methyl-1-benzyl-3-oxo-5-thion-1,2,4-triazolidin (Bd. XXVI, S. 216) über (B., O.; vgl. B.; B., L.).

**3-Benzyl-5-oxo-2-allylimino-1,3,4-thiodiazolidin**  $C_{12}H_{15}ON_2S =$   
 $HN-N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$   
 $OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$

Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* 42, 4763; B., LIMPACH, *B.* 44 [1911], 566. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, OFFERMANN, *B.* 37, 2335). — Nadeln. *F.*: 108°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, kaum löslich in Äther (B., O.). — Geht beim Schmelzen, beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder beim Ansäuern der heißen alkalischen Lösung in 4-Allyl-1-benzyl-3-oxo-5-thion-1,2,4-triazolidin über (B., O.; vgl. B.; B., L.).

**3-Benzyl-5-oxo-2-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin**  $C_{13}H_{15}ON_2S =$   
 $HN-N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$   
 $OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5$

Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* 42, 4763; B., LIMPACH, *B.* 44 [1911], 566. — *B.* Beim Erwärmen von 4-Phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 541) mit Phosgen in Benzol-Toluol-Lösung auf dem Wasserbad (BUSCH, OFFERMANN, *B.* 37, 2335). — Nadelchen. *F.*: ca. 147°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — Lagert sich beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol in 4-Phenyl-1-benzyl-3-oxo-5-thion-1,2,4-triazolidin um (B., O.; vgl. B.; B., L.).

**3-[2,4-Dimethyl-phenyl]-2-oxo-5-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw.  
**3-[2,4-Dimethyl-phenyl]-5-anilino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{18}H_{19}ON_2S =$

$HN-N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bzw.  $N-N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$   
 $C_6H_5\cdot N\cdot C\cdot S\cdot CO$  bzw.  $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CO$   
 methylen-phenyl]-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 550) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1085). — *F.*: 158°.

**3-α-Naphthyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-α-Naphthyl-5-amino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{12}H_9ON_2S =$   
 $HN-N\cdot C_{10}H_7$  bzw.  $N-N\cdot C_{10}H_7$   
 $HN\cdot C\cdot S\cdot CO$  bzw.  $H_2N\cdot C\cdot S\cdot CO$   
 Aus 1-α-Naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 566) und Phosgen in Toluol (FREUND, SCHUFFTAN, *B.* 24, 4190). — Amorph. *F.*: 250°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**3-α-Naphthyl-2-oxo-5-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-α-Naphthyl-5-anilino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{13}H_{11}ON_2S =$   
 $HN-N\cdot C_{10}H_7$  bzw.  $C_6H_5\cdot N\cdot C\cdot S\cdot CO$

$N-N\cdot C_{10}H_7$  bzw.  $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CO$   
*B.* Aus 4-Phenyl-2-α-naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 566) oder 4-Phenyl-1-α-naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 566) und Phosgen in Toluol oder Benzol (FREUND, SCHUFFTAN, *B.* 24, 4191; vgl. MARCKWALD, *B.* 32, 1086, 1087). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 219° (F., SCH.), 224° (M.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (F., SCH.).

**3-α-Naphthyl-2-oxo-5-β-naphthylimino-1,3,4-thiodiazolidin** bzw. **3-α-Naphthyl-5-β-naphthylamino-1,3,4-thiodiazolon-(2)**  $C_{22}H_{19}ON_2S =$   
 $HN-N\cdot C_{10}H_7$  bzw.  $C_{10}H_7\cdot N\cdot C\cdot S\cdot CO$   
 $N-N\cdot C_{10}H_7$  bzw.  $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CO$   
*B.* Aus 1-α-Naphthyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 566) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* 32, 1087). — *F.*: 233°.

**3-β-Naphthyl-5-oxo-2-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin**  $C_{18}H_{17}ON_2S =$   
 $HN-N\cdot C_{10}H_7$   
 $OC\cdot S\cdot C\cdot N\cdot C_6H_5$   
 Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, *B.* 44 [1911], 566. — *B.* Aus 4-Phenyl-2-β-naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 572) und Phosgen (BUSCH, *B.* 42, 4769). — *F.*: 133–134° (B.).

3- $\beta$ -Naphthyl-2-oxo-5-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3- $\beta$ -Naphthyl-5-methylamino-1.3.4-thiodiazolon-(2)  $C_{13}H_{11}ON_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{NH} : \text{C} : \text{S} : \text{CO} \end{array}$ . B. Aus 4-Methyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 573) und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, B. 32, 1087). — F: 153°.

3- $\beta$ -Naphthyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3- $\beta$ -Naphthyl-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)  $C_{13}H_{13}ON_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} : \text{S} : \text{CO} \end{array}$ . B. Aus 4-Phenyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 573) und Phosgen in Toluol (FREUND, HILLRINGHAUS, B. 24, 4181; vgl. MARCKWALD, B. 32, 1087). — Krystalle (aus Benzol). F: 198–199° (F., H.), 199° (M.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (F., H.).

4-Phenyl-3-benzoyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin  $C_{21}H_{15}O_2N_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{CO} \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, LIMPACH, B. 44 [1911], 566. — B. Aus 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin und Benzoylchlorid in Pyridin bei Gegenwart von Wasser (BUSCH, B. 42, 4767). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 146°; leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Gasolin (B.). Wird von alkoh. Alkalilauge nicht verändert (B.).

5-Oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(3),  $\alpha$ -[5-Oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidyl-(3)]-propionsäure  $C_{11}H_{11}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OC} : \text{S} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Form. B. Beim Erwärmen von 1-Ureido-3-phenyl-5-methyl-2-thiohydantoin (Bd. XXIV, S. 286) mit Barytwasser auf 65° und Fällen mit Salzsäure (BAILEY, Am. Soc. 26, 1009, 1010, 1016). — Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grünlichblaue Färbung, die bei Zusatz von wenig Wasser in intensives Blau, dann in Amethystviolett, bei weiterem Verdünnen und Aufbewahren der Lösung in Hellgrün übergeht. Verbraucht beim Titrieren mit 0,1n-Natronlauge und Phenolphthalein etwas weniger als 2 Mol Natronlauge.

Äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC} : \text{S} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Form. B. Beim Kochen der entsprechenden Säure mit 4%iger alkoh. Salzsäure (BAILEY, Am. Soc. 26, 1017). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171°. In Benzol leichter, in Äther und Alkohol schwerer löslich als die entsprechende Säure. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine ähnliche Farbreaktion wie die entsprechende Säure.

Benzoylderivat  $C_{20}H_{15}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC} : \text{S} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes des 5-Oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(3)-äthylesters mit Benzoylchlorid in Benzol (BAILEY, Am. Soc. 26, 1018). — Platten (aus Benzol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

Amid  $C_{11}H_{13}O_3N_4S = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{OC} : \text{S} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bzw. desmotrope Form. B. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 5-Oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(3)-äthylester (BAILEY, Am. Soc. 26, 1018). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228° (Zers.).

#### D. Funktionelle Derivate des 5-Oxo-2-thion-1.3.4-thiodiazolidins.

5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 5-Amino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bzw. 5-Amino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_4H_5N_2S_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ \text{HN} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \text{H}_2\text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \text{H}_2\text{N} : \text{C} : \text{S} : \text{C} : \text{SH} \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, B. 46 [1913], 2243; B., LOTZ, J. pr. [2] 90 [1914], 259. — B. Entsteht

neben 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin bei 1-stdg. Kochen von Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamid mit Salzsäure (D: 1.19) (FREUND, IMGART, B. 28, 949). — Säulen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 245° (Zers.) (F., I.). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Alkalicarbonaten (F., I.). — Liefert beim Oxydieren mit Ferrichlorid-Lösung oder Wasserstoffperoxyd Bis-[5-imino-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (S. 691) (F., I.). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das Monoacetylderivat (s. u.).

Monoacetylderivat  $C_4H_5ON_2S_2 = C_2H_5S_2N_2(CO \cdot CH_3)$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Fast farblose Tafeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 250°, schmilzt bei 300° (Zers.) (FREUND, IMGART, B. 28, 950). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, verd. Alkalilaugen und Ammoniak.

5-Methylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 5-Methylamino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bzw. 5-Methylamino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_5H_7N_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, B. 46 [1913], 2243; B., LOTZ, J. pr. [2] 90 [1914], 263. — F: 187° (FREUND, B. 27, 1774).

5-Äthylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 5-Äthylamino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bzw. 5-Äthylamino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_7N_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, B. 46 [1913], 2243; B., LOTZ, J. pr. [2] 90 [1914], 260. — B. Neben 2.5-Bis-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin beim Erhitzen von Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureäthylamid mit konz. Salzsäure (FREUND, IMGART, B. 28, 951). — Fast farblose Säulen (aus Wasser). F: 140° (F., I.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser (F., I.). — Liefert beim Oxydieren mit Ferrichlorid-Lösung, Wasserstoffperoxyd oder konz. Kaliumnitrit-Lösung Bis-[5-äthylimino-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (S. 691) (F., I.). Beim Erwärmen mit Salpetersäure oder beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht ein Nitrosoderivat (s. u.) (F., I.). Gibt beim Kochen mit 1 Mol Methyljodid und 1 Mol Natriumäthylat-Lösung ein Monomethylderivat (s. u.) (F., I.). — Natriumsalz. Säulen. F: 170° (F., I.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$ . Krystallinisch. Wird beim Erhitzen schwarz (F., I.). Löslich in Ammoniak.

Nitrosoderivat  $C_6H_5ON_2S_2 = C_4H_5N_2S_2(\text{NO})$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 118–120° (FREUND, IMGART, B. 28, 952). Leicht löslich in heißem Alkohol und Isoamylalkohol.

Monomethylderivat  $C_7H_9N_2S_2 = C_4H_5S_2N_2(C_2H_5)(CH_3)$ . B. Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 5-Äthylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin, Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (FREUND, IMGART, B. 28, 953). — Blättchen (aus Wasser). F: 88°.

5-Allylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 5-Allylamino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bzw. 5-Allylamino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_8H_7N_2S_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, B. 46 [1913], 2243; B., LOTZ, J. pr. [2] 90 [1914], 260. — B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureallylamid mit konz. Salzsäure (FREUND, HEILBRUN, B. 29, 860). — Rhomboeder oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136–137° (F., H.). — Beim Eindampfen der alkoh. Lösung mit Wasserstoffperoxyd entsteht Bis-[5-allylimino-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (S. 691) (F., H.). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung ein Monomethylderivat (s. u.); die gleiche Verbindung entsteht auch beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid (F., H.). Gibt bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid ein Diaetylderivat (S. 676) (F., H.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$ . Weißer Niederschlag. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (F., H.).

Monomethylderivat  $C_9H_9N_2S_2 = C_4H_5S_2N_2(\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}_2)(\text{CH}_3)$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 68–70° (FREUND, HEILBRUN, B. 29, 860). — Wird bei 1-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110° nicht verändert. Verhalten beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd: F., H. —  $C_8H_7N_2S_2 + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 159–161°.



Monoacetylderivat  $C_7H_9ON_3S_2 = C_2HS.N_3(CH_2.CH:CH_2)(CO.CH_3)$ . Zur Konstitution vgl. GUHA, *Am. Soc.* 44 [1922], 1504. — B. Beim Kochen des nachfolgenden Diacetylderivats mit Wasser (FREUND, HEILBRUN, B. 29, 861). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176° bis 177° (F., H.). Leicht löslich in Soda-Lösung (F., H.).

Diacetylderivat  $C_9H_{11}O_2N_3S_2 = C_2S_2N_3(CH_2.CH:CH_2)(CO.CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. GUHA, *Am. Soc.* 44 [1922], 1504. — B. Bei schwachem Erwärmen von 5-Allylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin mit Acetanhydrid (FREUND, HEILBRUN, B. 29, 861). — Gelbe Blättchen. F: 94,5° (F., H.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (F., H.). — Geht beim Kochen mit Wasser, beim Erhitzen mit Eisessig, teilweise bereits beim Lösen in Alkohol oder Benzol in das vorangehende Monoacetylderivat über (F., H.).

5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 5-Anilino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bzw. 5-Anilino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol  $C_8H_7N_3S_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{NH} \qquad \qquad \text{N} \text{---} \text{NH} \qquad \qquad \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \text{ bzw. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \text{ bzw. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$$
 bzw. weitere des-  
motrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, B. 46 [1913], 2242. — B. Entsteht bei kurzem Erwärmen von Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid mit Salzsäure (D: 1,19) (FREUND, IMGART, B. 28, 955; vgl. JANNIAH, GUHA, C. 1933 II, 1031). — Fast farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 219° (F., I.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in Soda-Lösung, leichter in Natronlauge (F., I.). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd, Ferrichlorid, salpetriger Säure oder konz. Schwefelsäure Bis-[5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 691) (F., I.). Gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad ein Diacetylderivat (s. u.), bei 3-stdg. Erwärmen entsteht ein Monoacetylderivat (s. u.) (F., I.).

Monoacetylderivat  $C_{10}H_9ON_3S_2 = C_2HS.N_3(C_6H_5)(CO.CH_3)$ . Zur Konstitution vgl. GUHA, *Am. Soc.* 44 [1922], 1504. — B. Bei 3-stdg. Erwärmen von 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (FREUND, IMGART, B. 28, 956). — Blättchen (aus Alkohol). F: 252° (F., I.); schmilzt nach G. (*Am. Soc.* 44 [1922], 1517) bei 244°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (F., I.). — Liefert beim Oxydieren mit Wasserstoffperoxyd oder salpetriger Säure die nachfolgende Verbindung  $C_{20}H_{19}O_2N_6S_4$  (F., I.).

Verbindung  $C_{20}H_{19}O_2N_6S_4 = [-S.C_2SN_3(C_6H_5)(CO.CH_3)]_2$ . Zur Konstitution vgl. GUHA, *Am. Soc.* 44 [1922], 1504. — B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (FREUND, IMGART, B. 28, 957). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (F., I.). — Liefert beim Behandeln mit Zink und alkoh. Salzsäure das Ausgangsmaterial (F., I.).

Diacetylderivat  $C_{12}H_{11}O_2N_3S_2 = C_2S_2N_3(C_6H_5)(CO.CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, B. 46 [1913], 2248; GUHA, *Am. Soc.* 44 [1922], 1504. — B. Bei kurzem Erwärmen von 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FREUND, IMGART, B. 28, 956). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (F., I.); schmilzt nach G. (*Am. Soc.* 44 [1922], 1517) bei 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (F., I.). — Verhalten beim Kochen mit Alkalilauge: F., I.

4-Phenyl-5-oxo-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)  $C_8H_9ON_3S_2 =$   
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \qquad \qquad \text{OC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$$
 B. Aus phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäurem Kalium und Phosgen in Benzol + Toluol (BUSCH, B. 27, 2515). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86–87°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid in Alkohol Bis-[4-phenyl-5-oxo-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 692).

3-Phenyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-anilino-1.3.4-thiodiazolthion-(2)  $C_{14}H_{11}N_3S_2 =$   
$$\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \text{ bzw. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Thiophosgen in Benzol auf dem Wasserbad (BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 335). — Nadeln (aus Benzol). F: 188–189°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Gelbes Krystallpulver. Löslich in siedendem Alkohol.

4-Phenyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-mercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolthion  $C_{14}H_{11}N_3S_2 =$   
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \text{ bzw. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von phenylhydrazin-

$\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium und Phenylsenföl auf 115° (BUSCH, WOLFERT, *B.* 34, 312). Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Thiophosgen in Benzol unter Kühlung (B., HOLZMANN, *B.* 34, 334). — Blättchen (aus Alkohol). F: 171—172° (B., W.). Kaum löslich in Äther und Benzol (B., W.). — Liefert beim Oxydieren mit Ferrichlorid ein Disulfid(?) vom Schmelzpunkt 106—107° [die Lösung in Chloroform ist gelb und wird beim Versetzen mit Salzsäure farblos] (B., W.).

**3-Phenyl-5-phenylhydrazono-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{14}H_{13}N_4S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HN} \cdots \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Reduzieren von 5-Benzolazo-3-phenyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (Syst. No. 4615) mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (FREUND, KUH, *B.* 23, 2830). — Bräunliche Blättchen. F: 142°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Ligroin und Benzol. — Beim Behandeln mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung oder beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd entsteht 5-Benzolazo-3-phenyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2).

**3-o-Tolyl-5-o-tolylhydrazono-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-o-Tolyl-5-o-tolylhydrazino-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{15}N_4S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Reduzieren von 5-o-Toluolazo-3-o-tolyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (Syst. No. 4615) mit Schwefelammonium (FREUND, *B.* 24, 4204). — Tafeln. F: 180—184°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Geht beim Kochen mit verd. Alkohol teilweise, beim Erwärmen mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung vollständig in 5-Toluolazo-3-o-tolyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2) über.

**4-p-Tolyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-p-Tolyl-5-mercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{15}H_{13}N_3S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CSH} \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von p-tolylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium mit Phenylsenföl auf 120° (BUSCH, WOLFERT, *B.* 34, 316). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Chloroform; löslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid-Lösung Bis-[4-p-tolyl-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)]-disulfid.

**3-p-Tolyl-5-p-tolylhydrazono-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-p-Tolyl-5-p-tolylhydrazino-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{15}N_4S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Kochen von 5-p-Toluolazo-3-p-tolyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (Syst. No. 4615) mit Schwefelammonium in verd. Alkohol (FREUND, *B.* 24, 4197). — Blättchen. F: 155°.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3- $\alpha$ -Naphthyl-5-anilino-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{18}H_{13}N_3S_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$

bezw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Erwärmen von 4-Phenyl-2- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 565) mit Thiophosgen in Benzol auf dem Wasserbad (FREUND, *B.* 24, 4192; vgl. a. MARCKWALD, *B.* 32, 1086). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 255° (Zers.) (F.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Benzol und Wasser (F.).

#### E. 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin und Derivate.

**2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **2.5-Dimercapto-1.3.4-thiodiazol**  $C_2H_4N_2S_3 =$  
$$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{NH} \quad \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \quad \text{HS} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{SH} \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form. B. Beim Erwärmen von Hydrazinsulfat mit Schwefelkohlenstoff und wäbrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BUSCH, *B.* 27, 2518; D. R. P. 81431; *Frdl.* 4, 1325). — Nadeln (aus Äther). F: 168° (Zers.) (Bt.). Schwer löslich in Chloroform und Benzol, leichter in Essigester und heißem Alkohol; leicht löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung (Bt.). — Färbt sich am Licht rasch

gelb (Bu.). Liefert beim Oxydieren mit alkoh. Jod-Lösung Bis-[5-mercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid; beim Behandeln mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung entsteht außerdem noch die Verbindung  $(C_2H_4N_2S_2)_x$  (s. u.); beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat erhält man 1.3.4-Thiodiazol-disulfonsäure-(2.5) (Bu., ZIEGELE, *J. pr.* [2] 60, 41). 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin liefert bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat 4-Amino-5-hydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin(?) (Bd. XXVI, S. 217) (STOLLÉ, BOWLES, *B.* 41, 1101). —  $N_2H_4 + C_2H_4N_2S_2$ . Gelbliche Nadeln. F: 185° (Bu.). —  $K_2C_2H_4N_2S_2$ . Blättchen. F: 285° (Zers.) (Bu.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Hygroskopisch. Schmeckt unangenehm bitter.

Verbindung  $(C_2H_4N_2S_2)_x$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Weißes, amorphes Pulver. F: 207° (BUSCH, ZIEGELE, *J. pr.* [2] 60, 43). Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Leicht löslich in alkoh. Ammoniak und alkoh. Kalilauge. — Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge entsteht 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin. Beim Erwärmen mit Anilin erhält man 2-Mercapto-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazol.

**3-Methyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Methyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_3H_4N_2S_2 = \begin{matrix} HN-N\cdot CH_3 \\ | \quad | \\ SC\cdot S\cdot CS \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N\cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HS\cdot C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von Methylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff und wäbrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BUSCH, ZIEGELE, *J. pr.* [2] 60, 51). — Farblose Nadeln (aus alkal. Lösung mit Salzsäure gefällt); gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 69°. — Wird durch Luft, schneller durch Einw. von alkoh. Ferrichlorid-Lösung zu Bis-[4-methyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid oxydiert. Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat unter Kühlung entsteht 3-Methyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2)-sulfonsäure-(5). —  $KC_3H_4N_2S_2$ . Nadeln.

**3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_6H_5N_2S_2 = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ SC\cdot S\cdot CS \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N\cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HS\cdot C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ . B. Das Kaliumsalz erhält man beim Kochen von Phenylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B.* 27, 2510; D. R. P. 81431; *Frdl.* 4, 1325). Entsteht als Ammoniumsalz neben 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) beim Behandeln von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid mit alkoh. Ammoniak; verwendet man organische Basen an Stelle von  $NH_3$ , so erhält man deren Salze (B., *B.* 29, 2133, 2138). — Nadeln und Blättchen (aus alkal. Lösung mit Salzsäure gefällt) oder Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 90—91° (B., *B.* 27, 2512). Kp: ca. 230° (teilweise Zersetzung); leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und Wasser; löslich in Soda-Lösung (B., *B.* 27, 2512). Wird durch Essigsäure aus seinen Salzen nicht in Freiheit gesetzt (B., *B.* 27, 2512). — Beim Oxydieren mit Luft, Ferrichlorid, salpetriger Säure, Salpetersäure oder wenig kalter Permanganat-Lösung entsteht Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid; beim Behandeln mit 2 Mol Permanganat-Lösung erhält man 3-Phenyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2)-sulfonsäure-(5) (B., *B.* 27, 2512, 2514). Liefert beim Reduzieren mit Natriumamalgam und Alkohol 4-Phenyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 621) (B., STRAMER, *J. pr.* [2] 60, 189). Verhalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol: B., *B.* 27, 2512. Einw. von Benzoldiazoniumchlorid: B., Str. —  $NH_4C_6H_5N_2S_2$ . Nadeln. Wird bei 160° gelb, schmilzt etwas oberhalb 200° (B., *B.* 29, 2133). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $KC_6H_5N_2S_2$ . Nadeln (aus Wasser). F: ca. 240° (B., *B.* 27, 2511). Löslich in 8 Tln. Wasser bei 15°. —  $Ba(C_6H_5N_2S_2)_2$ . Nadeln (B., *B.* 27, 2511). — Dimethylaminsalz  $C_6H_5N_2S_2 + NH(CH_3)_2$ . Blättchen: F: 117—118° (B., *B.* 29, 2139). — Trimethylaminsalz  $C_6H_5N_2S_2 + N(CH_3)_3$ . Säulen: F: 145—146° (B., *B.* 29, 2139). — Tripropylaminsalz. Blätter. F: 126° (B., *B.* 29, 2140). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Anilinsalz  $C_6H_5N_2S_2 + C_6H_5\cdot NH_2$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 155° (B., *B.* 29, 2141). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — o-Phenylendiaminsalz. Rötliche Nadeln. F: 180° (B., WOLFF, *J. pr.* [2] 60, 193).

**3-o-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bzw. 3-o-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_8H_7N_2S_2 = \begin{matrix} HN-N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ | \quad | \\ SC\cdot S\cdot CS \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} N-N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HS\cdot C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von o-Tolylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 212). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Wird leicht oxydiert zum Disulfid [hellgelbe Nadeln und Blättchen (aus Chloroform)], das beim Behandeln mit Anilin 3-o-Tolyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) liefert. — Kaliumsalz. Leicht löslich.

**3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-p-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_8H_9N_2S_3 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 206). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 155°. —  $\text{KC}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_3$ . Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). —  $\text{Ba}(C_8H_9N_2S_3)_2$ . Nadeln.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3- $\alpha$ -Naphthyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{12}H_9N_2S_3 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 213). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 127°. Leicht löslich in Soda-Lösung.

**3- $\beta$ -Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3- $\beta$ -Naphthyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{12}H_9N_2S_3 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 214). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). —  $\text{Ba}(C_{12}H_9N_2S_3)_2$ . Gelbliche Blättchen.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin** bzw. **3-[2-Methoxy-phenyl]-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_9H_9ON_2S_3 = \begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 215). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 119—120°.

**2. 2.5-Dioxo-tetrahydro-1.3.4-oxdiazin**  $C_3H_4O_3N_2 = \text{HN} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ .

**4-Phenyl-5-oxo-2-imino-tetrahydro-1.3.4-thiodiazin** bzw. **4-Phenyl-5-oxo-2-amino-dihydro-1.3.4-thiodiazin**  $C_9H_9ON_2S = C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{S}$  bzw.

$C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{S}$  bzw. weitere desmotrope Formen. Die unter dieser Formel von HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1156 beschriebene Verbindung ist als 3-Anilino-pseudothiohydantoin (S. 242) erkannt worden.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ .

**2.4-Dioxo-3-hydrazi-tetrahydrofuran,  $\alpha$ -Hydrazi-tetronsäure**

$C_4H_4O_3N_2 = \begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$ . Vielleicht kommt der Dihydrodiazotetronsäure (Syst. No. 4640) diese Konstitution zu.

**2-Oxo-4-oximino-3-hydrazi-tetrahydrofuran,  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -hydrazi-butyrolacton**

$C_4H_4O_3N_2 = \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$ . Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung  $C_4H_4O_3N_2$  (s. im Artikel Dihydrodiazotetronsäure, Syst. No. 4640) zu.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ .

**1. 2.4-Dioxo-3-diazo-tetrahydrofuran,  $\alpha$ -Diazo-tetronsäure**

$C_4H_4O_3N_2 = \begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$ . Diese Verbindung wird unter der Formel  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CO} \\ | \quad | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$  (Syst. No. 4640) abgehandelt.

## 2. 3,4-Diacetyl-1,2,5-oxdiazol, 3,4-Diacetyl-furazan $C_6H_4O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3$ <sup>1)</sup>



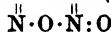
*B.* Beim Behandeln von Acetylaceton mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 10° (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1883). — Krystalle zerfällt sich bei 127—129° unter Gasentwicklung und verpufft bei schnellem Erhitzen über den Schmelzpunkt (SCH., W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Eisessig und Chloroform; sehr schwer in Ligroin und Benzol (SCH., W.). — Einw. von Hydroxylamin: SCH., W.; vgl. ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 21 I [1912], 660, 666. Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol ein Monosemicarbazon [gelbe Krystalle; F: 185° (Zers.)] (SCH., W.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig erhält man ein Monophenylhydrazon [gelbe Prismen; F: 170° (Zers.)]; mit p-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig entsteht ein p-Nitro-phenylhydrazon [braune Säulen; F: 145—147° (Zers.)] (SCH., W.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe (SCH., W.).

## 3,4-Diacetyl-furazan-oxyd, Diacetylfuroxan $C_6H_4O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3$ <sup>2)</sup>



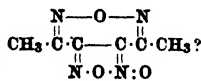
*B.* Beim Behandeln von Isónitrosoaceton mit Stickstoff-tetroxyd in Äther bei niedriger Temperatur (MILLS, *Chem. N.* 88, 228). Aus  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -isónitroso-aceton (Bd. III, S. 620) beim Kochen mit überschüssigem Silbernitrit (PONZO, CHARRIER, *G.* 37 II, 69). — Gelbes Öl. Zersetzt sich langsam unter Gasentwicklung (P., CH.).

## 3,4-Bis-( $\alpha$ -oximino-äthyl)-furazan-oxyd, Diacetylfuroxan-dioxim („Tryllerscher Körper“) $C_6H_4O_3N_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C \text{---} C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ <sup>3)</sup>



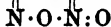
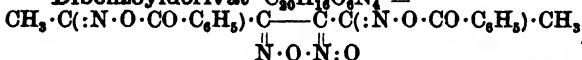
*B.* Beim Erwärmen von Acetylmethylnitrolsäure (Bd. III, S. 621) auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (BEHREND, TRYLLER, *A.* 283, 230; B., STEFFENS, *A.* 309, 246). — Krystalle (aus Wasser). F: 139—140° (B., T.), 140° (B., St.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther (B., T.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) die Verbindung  $C_6H_4O_5N_4$  (s. u.) (B., T.). Bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte erhält man Salpetersäure und Essigsäure (B., St.). Zersetzt sich beim Kochen mit Säuren unter Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin, Essigsäure, Oxalsäure und Diacetylfuroxan (B., St.). Gibt beim Kochen mit 5%iger Natronlauge eine Verbindung  $C_6H_4O_3N_4$  (s. u.) (B., St.). —  $C_6H_4O_3N_4 + HCl$ . Flockiger Niederschlag. Verliert beim Behandeln mit Wasser oder beim Stehenlassen über Natronkalk an der Luft Chlorwasserstoff (B., St.).

Verbindung  $C_6H_4O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von Diacetylfuroxan-dioxim mit 5%iger Natronlauge (BEHREND, STEFFENS, *A.* 309, 249). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Wird oberhalb 150° braun und schmilzt bei 188—190°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.



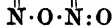
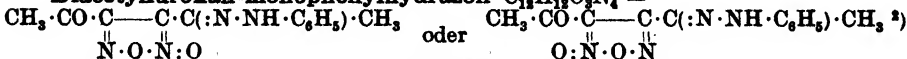
Verbindung  $C_6H_4O_5N_4$ . *B.* Beim Erwärmen von Diacetylfuroxan-dioxim mit Salpetersäure (D: 1,4) (BEHREND, TRYLLER, *A.* 283, 232). — Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

## Dibenzoylderivat $C_{20}H_{15}O_5N_4 =$



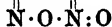
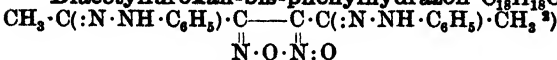
*B.* Aus Diacetylfuroxan-dioxim und Benzoylchlorid in Natronlauge (BEHREND, STEFFENS, *A.* 309, 248). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 155,5—156,5°.

## Diacetylfuroxan-monophenylhydrazon $C_{12}H_{11}O_3N_4 =$



*B.* Aus Diacetylfuroxan und Phenylhydrazin (MILLS, *Chem. N.* 88, 228). — Gelbe Rhomben. F: 161—162°.

## Diacetylfuroxan-bis-phenylhydrazon $C_{18}H_{15}O_3N_6 =$



*B.* Beim Erwärmen von Diacetylfuroxan-monophenylhydrazon mit Phenylhydrazin (MILLS, *Chem. N.* 88, 228). Beim Behandeln von Diacetylfuroxan mit überschüssigem Phenylhydrazin (M.). — Hellgelbe Rhomben. F: 176°.

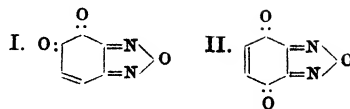
<sup>1)</sup> Nach ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 21 I [1912], 660 besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung  $C_6H_4O_2N_2$ , und ist mit der Bd. I, S. 789 angeführten Verbindung  $C_6H_4O_2N_2$  identisch; vgl. a. Ergw. Bd. I, S. 405. Das wirkliche 3,4-Diacetyl-furazan ist in der zitierten Arbeit von ALESSANDRI beschrieben worden.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_3 N_2$ .

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_6 H_2 O_3 N_2$ .

1. *Derivat des [Benzfuran]-chinons-*  
(4.5 oder 4.7)  $C_6 H_2 O_3 N_2$ , Formel I oder II.



**Monoxim, Anhydro-dichinoyltrioxim**  $C_6 H_2 O_3 N_3 = (O:)(HO:N)C_6 H_2 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ . *B.* Beim Kochen von Diacetyl-dichinoyltrioxim (Bd. VII, S. 886) mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* 30, 182). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181°. — Gibt mit  $FeSO_4$ -Lösung das dunkelgrüne Ferrosalz des Dichinoyltrioxims.

2. **Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid**  $C_6 H_2 O_3 N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) mit Thionylchlorid oder Essigsäureanhydrid (GABRIEL, SONN, *B.* 40, 4856). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich oberhalb 170°. Sublimiert im Vakuum unter teilweiser Zersetzung. Löslich in Essigester und Aceton, schwer löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform und Äther. — Liefert beim Lösen in Wasser Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) zurück.

2. **4.5-Dioxo-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolin**  $C_7 H_4 O_3 N_2 = \begin{smallmatrix} OC- & C- & C-O-CH \\ | & | & | \\ OC \cdot NH \cdot N & HC- & CH \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5) (1-Phenyl-4-nitroso-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5))  $C_{13} H_5 O_3 N_3 =$

$HO:N:C-OC-N(C_6 H_5)-NHC-CH$ . *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-3- $\alpha$ -furyl-pyrazolon-(5) (S. 639) mit Natriumnitrit in saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung (TORREY, ZANETTI, *Am.* 36, 542). — Hygroskopischer, roter, amorpher Niederschlag (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 170° und 184° (Zers.). Löslich in Alkohol, Methanol, Benzol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser.

3. **Phenylhydrazin-2, $\beta$ -dicarbonsäure-anhydrid**  $C_8 H_6 O_3 N_2$ , s. nebenstehende Formel.

4-Phenyl-1.8(CO)-benzoylen-isothiosemicarbazid  $C_{14} H_{11} ON_3 S =$   
 $C_6 H_5 \begin{smallmatrix} CO-S \\ \diagup NH-NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6 H_5$  bzw.  $C_6 H_5 \begin{smallmatrix} CO-S \\ \diagup NH-N \end{smallmatrix} \cdot C:NH \cdot C_6 H_5$ . *B.* Man schüttelt das Kaliumsalz der 2-Hydrazino-benzoesäure mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl und behandelt das entstandene Kaliumsalz der 2-[4-Phenyl-thiosemicarbazino]-benzoesäure mit verd. Schwefelsäure (ACREE, *Am.* 37, 368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238°. Bleibt beim Kochen mit Alkalilauge oder mit Bleioxyd unverändert.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_3 N_2$ .

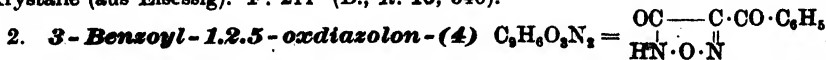
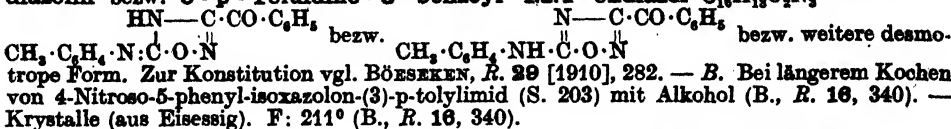
### 1. Dioxo-Verbindungen $C_9 H_6 O_3 N_2$ .

1. **3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)**  $C_9 H_6 O_3 N_2 = \begin{smallmatrix} HN- & C \cdot CO \cdot C_6 H_5 \\ | & | \\ OC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$

3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazolin  
bzw. 5-Anilino-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazol  $C_{15} H_{11} O_2 N_3 = \begin{smallmatrix} HN- & C \cdot CO \cdot C_6 H_5 \\ | & | \\ C_6 H_5 \cdot N \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw.

$N-C \cdot CO \cdot C_6 H_5$  bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BÖESENEN, *R.* 29 [1910], 282. — *B.* Aus 4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-anil (S. 203) beim Behandeln mit Acetylchlorid (B., *R.* 16, 339). — Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 205° (HOLLEMAN, *B.* 21, 2839; *R.* 11, 263). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., *R.* 11, 263). — Zerfällt erst bei längerem Kochen mit konz. Kalilauge in Ammoniak, Anilin und Benzoesäure (H., *R.* 11, 267). Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Anilin Benzanilid und N.N'-Diphenyl-harnstoff (H., *R.* 11, 268).

3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-p-tolylimid, 5-p-Tolylimino-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazolin bzw. 5-p-Toluidino-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazol  $C_{16}H_{15}O_2N_3 =$

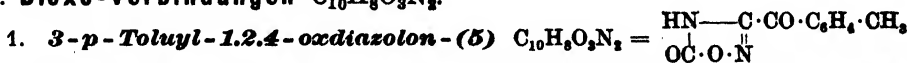


3-Benzoyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid, 4-Imino-3-benzoyl-1.2.5-oxdiazolin bzw. 4-Amino-3-benzoyl-1.2.5-oxdiazol, 4-Amino-3-benzoyl-furasan  $C_9H_9O_2N_3 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HN} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & \text{bzw.} & \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HN} \cdot \text{O} \cdot \text{N} & & \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, ROSS VON LENNEP, R. 31 [1912], 198; PONZIO, CERRINA, G. 58 [1928], 26. — B. Beim Erhitzen von Dibenzoyl-furoxan (S. 684) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HOLLEMAN, R. 11, 265; BÖSEKEN, R. 16, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (H.).

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_3N_3$ .



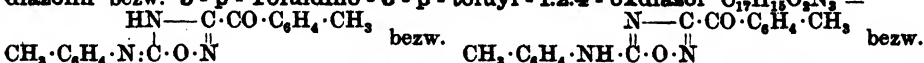
3-p-Toluyll-1.2.4-oxdiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-3-p-toluyll-1.2.4-oxdiazolin bzw. 5-Anilino-3-p-toluyll-1.2.4-oxdiazol  $C_{16}H_{15}O_3N_3 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 & & \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ \text{N} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 & \text{bzw.} & \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, R. 29 [1910], 282. — B. Beim Kochen von 4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazolon-(3)-anil (S. 209) mit überschüssigem Alkohol (B., R. 16, 340). — Krystalle (aus Eisessig). F: 211° (B., R. 16, 340). — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge und Zersetzen des entstandenen Kaliumsalzes durch Salzsäure in wäsr. Aceton eine Verbindung  $C_8H_7ON_3$  (s. u.) (B., R. 16, 350).

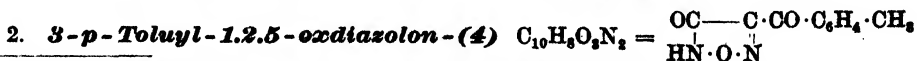
Verbindung  $C_8H_7ON_3$ <sup>1)</sup>. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. Schmilzt unscharf zwischen 110° und 120° (BÖSEKEN, R. 16, 351). — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser Kohlendioxyd, Anilin und Cyanamid. —  $\text{KC}_8\text{H}_7\text{ON}_3$ . Krystalle. Zersetzt sich teilweise beim Lösen in 80%igem Alkohol. —  $\text{AgC}_8\text{H}_7\text{ON}_3 + \text{NH}_3$ . Krystalle. Verliert Ammoniak beim Erwärmen auf 70°.

3-p-Toluyll-1.2.4-oxdiazolon-(5)-p-tolylimid, 5-p-Tolylimino-3-p-toluyll-1.2.4-oxdiazolin bzw. 5-p-Toluidino-3-p-toluyll-1.2.4-oxdiazol  $C_{17}H_{15}O_3N_3 =$



weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, R. 29 [1910], 282. — B. Beim Kochen von 4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazolon-(3)-p-tolylimid (S. 209) mit Alkohol, Acetylchlorid oder Eisessig (B., R. 16, 335, 339, 340). — Krystalle (aus Eisessig). F: 208° (B., R. 16, 341). — Wird von Chromtrioxyd oder Permanganat in saurer Lösung kaum angegriffen (B., R. 16, 344). Verändert sich nicht beim Kochen mit Zinnchlorür in saurer Lösung oder mit Zinkstaub in Essigsäure (B., R. 16, 343). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure über 180° tritt Spaltung in Kohlendioxyd, Ammoniak, p-Toluylsäure und p-Toluidin ein (B., R. 16, 343). Liefert beim Erwärmen mit konz. Kalilauge und Behandeln des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure in wäsr. Aceton eine Verbindung  $C_8H_7ON_3$  (s. u.) (B., R. 16, 343). Ist gegen Acetylchlorid beständig (B., R. 16, 343). Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in Ammoniak und p-Toluylsäure (B., R. 16, 343).

Verbindung  $C_8H_7ON_3$ <sup>2)</sup>. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 138° (BÖSEKEN, R. 16, 347). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren in p-Toluidin, Cyanamid und Kohlendioxyd. —  $\text{KC}_8\text{H}_7\text{ON}_3$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). —  $\text{AgC}_8\text{H}_7\text{ON}_3 + \text{NH}_3$ . Krystalle.



<sup>1)</sup> Von BÖSEKEN (R. 29 [1910], 278) als N-Phenyl-N'-cyan-harnstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$  (vgl. Ergw. Bd. XI/XII, S. 235) erkannt.

<sup>2)</sup> Von BÖSEKEN (R. 29 [1910], 278) als N-p-Tolyl-N'-cyan-harnstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$  (vgl. Ergw., Bd. XI/XII, S. 425) erkannt.

**3-p-Toluy1-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid, 4-Imino-3-p-toluy1-1.2.5-oxdiazolin** bzw. **4-Amino-3-p-toluy1-1.2.5-oxdiazol, 4-Amino-3-p-toluy1-furazan**  $C_{10}H_9O_2N_3 =$   
 $HN:C-C(=O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $H_2N-C(=O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BÖE-

SEKEN, ROSS VAN LENNEP, *R.* 31 [1912] 198; PONZIO, CERRINA, *G.* 58 [1928], 26, 34. — B. Beim Erhitzen von Di-p-toluy1-furoxan (S. 685) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HOLLEMAN, *R.* 6, 78; BÖESEKEN, *R.* 16, 341). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (B.).

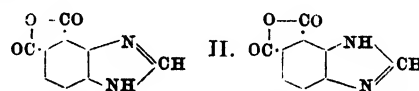
Acetylderivat  $C_{12}H_{11}O_3N_3 = C_{10}H_9O_2N_3(CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Erhitzen von 3-p-Toluy1-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BÖESEKEN, *R.* 16, 343). — Schmilzt oberhalb 260°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-14} O_3 N_2$ .

### 1. Benzimidazol-dicarbonssäure-

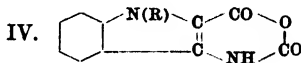
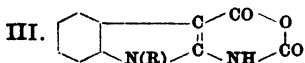
**(4.5 bzw. 6.7)-anhydrid**  $C_8H_4O_3N_2$ . I.

Formel I bzw. II. B. Durch Erhitzen von Benzimidazol-dicarbonssäure-(4.5) (Bd. XXV, S. 170) auf 150—180° (O. FISCHER, *B.* 32, 1314). — Nadelchen. F: 224—225°. Sublimiert und destilliert unzersetzt.



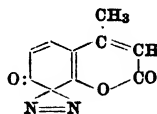
### 2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3N_2$ .

1. **[2-Carboxyamino-indol-carbonsäure-(3)]-anhydrid**  $C_{10}H_6O_3N_2$ , Formel III (R = H) oder **[3-Carboxyamino-indol-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{10}H_6O_3N_2$ , Formel IV (R = H).



**[1-Methyl-2(oder 3)-carboxyamino-indol-carbonsäure-(3 oder 2)]-anhydrid**  $C_{11}H_8O_3N_2$ , Formel III oder IV (R = CH<sub>3</sub>) bzw. desmotrope Oxy-Formen. B. Beim Behandeln von N-Methyl-indol- $\alpha,\beta$ -dicarbonssäure-monoamid mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (REIF, *B.* 43, 3044). — Nadeln (aus wäbr. Aceton). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 260° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkaliläugen und Ammoniak. — Gibt beim Erwärmen mit 5%iger Natronlauge auf 50—60° 1-Methyl-3-amino-indol-carbonsäure-(2) oder 1-Methyl-2-amino-indol-carbonsäure-(3) (Bd. XXII, S. 545).

2. **8-Diazid des 7.8-Dioxo-4-methyl-7.8-dihydro-cumarins**  $C_{10}H_6O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel, s. 8-Diazo-4-methyl-umbelliferon, Bd. XVIII, S. 652.

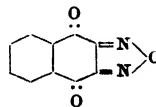


## 7. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-16} O_3 N_2$ .

### Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_4O_3N_2$ .

1. **1'.4'-Dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>, 3.4-Phthalyl-furazan**  $C_{10}H_4O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 1.4-Dioxo-2.3-dioximino-naphthalin-tetra-

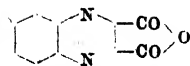
hydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 891) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* 307, 24). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Benzol, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzin.



<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



**2. Chinoxalin-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid**  $C_{10}H_4O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinoxalin-dicarbon-säure-(2.3) mit Essigsäureanhydrid auf  $130^\circ$  (PHILIPS, *B.* **26**, 1656). — Hellbraune Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). *F.*:  $251^\circ$  (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert in benzolischer Suspension beim Einleiten von Ammoniak das Ammoniumsalz des Chinoxalin-dicarbon-säure-(2.3)-monoamids.



## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ .

**5.5'-Dioxo-4'4'-dimethyl-3.4-diphenyl-hexahydro-[furan-3'2':3.4-pyrazol]<sup>1)</sup>**, Lacton der  $\alpha$ -[4-Oxy-5-oxo-3.4-diphenyl-pyrazolidyl-(3)]-isobuttersäure  $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \quad \text{CO} \\ | \quad \quad \quad | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array}$$

**5.5'-Dioxo-4'4'-dimethyl-2.3.4-triphenyl-hexahydro-[furan-3'2':3.4-pyrazol]<sup>1)</sup>**, Lacton der 4-Oxy-1.4.5-triphenyl-pyrazolidon-(3)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(5)  $C_{25}H_{24}O_3N_2$

$$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \quad \text{CO} \\ | \quad \quad \quad | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array}$$

*B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ , $\beta'$ -Oxido- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl- $\beta$ , $\alpha'$ -diphenyl-glutarsäure (Bd. XVIII, S. 342) mit Phenylhydrazin in wenig Alkohol im Rohr auf  $100^\circ$  (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 307). — Platten (aus Äther oder Alkohol). *F.*:  $182^\circ$ . Unlöslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Eindampfen mit alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz der entsprechenden Oxyssäure; die aus diesem durch verd. Schwefelsäure gefällte Oxyssäure geht aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Trocknen wieder in das Lacton über.

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$ .

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_3N_2$ .

**1. 3.4-Dibenzoyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Dibenzoyl-furazan**  $C_{16}H_{10}O_3N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

*B.* Aus C.C-Dibenzoyl-glyoxim (Bd. VII, S. 894) bei längerem Kochen mit Alkohol oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (ANGELI, *B.* **26**, 529; *G.* **23** I, 421). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (NEGRI, *G.* **23** II, 23; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 634). *F.*:  $118^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol.

**3.4-Dibenzoyl-furazan-oxyd, Dibenzoylfuroxan**  $C_{16}H_{10}O_4N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

<sup>2)</sup> Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (HOLLEMAN, *B.* **21**, 861). — *B.* Bei längerer Einw. von Salpetersäure (D: 1.4) auf Acetophenon (H., *B.* **20**, 3360; **21**, 2838; *R.* **11**, 259). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1.4) auf eine Lösung von Isonitroso-acetophenon in wenig Natronlauge (H., *B.* **21**, 2837). Beim Erwärmen von  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-acetophenon (Bd. X, S. 662) mit überschüssigem Silbernitrit in äther. Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 67). Beim Eintragen von C.C-Dibenzoyl-glyoxim (Bd. VII, S. 894) in überschüssige kalte Salpetersäure (D: 1.4) (ANGELI, *G.* **23** I, 421; *B.* **26**, 528). Aus Oxalyldiacetophenon beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1.4) (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2798; *C.* **1910** I, 1026). — Krystalle (aus Äther oder Eisessig). Monoklin prismatisch (VAN CALKER, *R.* **11**, 260; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 849). *F.*:  $87^\circ$  (H., *B.* **20**, 3360),  $85,5^\circ$  (W., V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (H., *B.* **20**, 3360). Verpufft beim Erhitzen im Rohr (W., V.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Benzoesäure (W., V.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig in alkoh. Lösung unter Kühlung C.C-Dibenzoyl-glyoxim (A.). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-äthan (H., *B.* **20**, 3361). Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Benzoesäure, Oxalsäure und Hydroxylamin (H., *B.* **21**, 2835). Spaltet beim Kochen mit Natronlauge 2 Mol Benzoesäure ab (H., *B.* **21**, 2835). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf  $100^\circ$  3-Benzoyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid (S. 682) (H., *R.* **11**, 265; vgl. PONZIO, CERRINA.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

G. 58 [1928], 26). Beim Erhitzen mit 20%igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 120—140° erhält man geringe Mengen von Benzamid und Guanidin (H., R. 11, 270). Beim Kochen mit salzsaurem Hydrazin in Methanol entsteht das Azin des Dibenzoylfuroxans der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4696) (W., V.).  

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 110—120° 4.5-Diacetoxy-3.4-dibenzoyl-1.2.5-oxdiazolin (S. 703) (H., B. 21, 2839; vgl. Böseken, BASTET, R. 31 [1912], 207). Kocht man Dibenzoylfuroxan mit Anilin in äther. Lösung, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch Benzanilid und nach dem Behandeln mit Eisessig 4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-anil (S. 203) isolieren (H., R. 11, 261; Böe., R. 16, 314; vgl. WIELAND, GMELIN, A. 375 [1910], 299, 302). Läßt man Phenylhydrazin auf Dibenzoylfuroxan in Äther einwirken, so erhält man aus dem Reaktionsgemisch N'-Benzoyl-N-phenylhydrazin und nach dem Behandeln mit Eisessig 4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-phenylhydrazon (S. 203) (KLINGEMANN, A. 269, 130; Böe., R. 16, 318; Priv.-Mitt.; vgl. RUGGERI, G. 55 [1925], 72, 77; QVIST, C. 1929 I, 892). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung (H., B. 21, 2837).

**3.4-Bis-[ $\alpha$ -oximino-benzyl]-furan, [3.4-Dibenzoyl-furan]-dioxim**  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$   

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 B. Beim Kochen von 3.4-Dibenzoyl-furan

mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (ANGELI, B. 26, 529; G. 23 I, 423). — Nadeln (aus Benzol). F: 179°. Leicht löslich in Kalilauge. — Gibt bei langsamem Eintragen von Kaliumferricyanid in die alkal. Lösung die Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  (s. u.).

Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , besitzt vielleicht nebenstehende Konstitution. B. Bei langsamem Eintragen von Kaliumferricyanid in eine alkal. Lösung von [3.4-Dibenzoyl-furan]-dioxim (ANGELI, B. 26, 529; G. 23 II, 24). — Niederschlag. F: 221° (Zers.). Schwer löslich.

**3.4-Bis-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-benzyl]-furan, [3.4-Dibenzoyl-furan]-bis-phenylhydrazon**  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ON}_6$  =  

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 B.

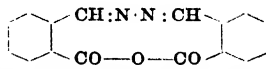
Beim Erwärmen von 3.4-Dibenzoyl-furan mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (ANGELI, G. 23 II, 30; B. 26, 529). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 172°.

## 2. Anhydrid des Phthalaldehydsäure-azins

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. In geringer Menge

neben Phthalazon (Bd. XXIV, S. 142) beim Erwärmen von

Phthalaldehydsäure mit Hydrazinsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, NEUMANN, B. 26, 523; vgl. G., ESCHENBACH, B. 30, 3024 Anm.). — Kristalle (aus Isoamylalkohol). F: 219—220° (G., E.). Unlöslich in heißem Wasser (G., E.).



**2. 3.4-Di-p-toluyll-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Di-p-toluyll-furan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$  =  

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$$

**3.4-Di-p-toluyll-furan-oxyd, Di-p-toluyll-furoxan**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  =  

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$$
 Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig

bestimmt (HOLLEMAN, R. 6, 65; B. 21, 861). — B. Beim Behandeln von Cymol mit Salpetersäure (D: 1,4) bei ca. 50° (H., R. 6, 63; B. 20, 3361; 21, 2835; vgl. LANDOLPH, B. 6, 937; FITTICA, A. 172, 314). Entsteht auch beim Schütteln von Methyl-p-tolyl-ke-ton mit Salpetersäure (D: 1,4) (H., R. 6, 83). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 125° (H., R. 6, 64). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, warmem Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin und kaltem Alkohol (H., R. 6, 64). — Beim Behandeln mit Zinnchlorür in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man p-Toluylsäure, ihren Äthylester und Blausäure (H., R. 6, 69). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure  $\alpha$ , $\beta$ -Di-p-toluyll-äthan (H., R. 6, 70). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht p-Toluylsäure (H., R. 6, 68). Beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man p-Toluylsäure, Hydroxylaminhydrochlorid und Oxalsäure; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Ammoniumchlorid und p-Toluylsäure (H., R. 6, 81). Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge p-Toluylsäure, mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge p-Toluylsäure, ihren Äthylester und wenig Ammoniak (H., R. 6, 66, 67).

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

Gibt bei der Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak p-Toluylsäureamid und 3-p-Toluyyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid (S. 683) (H., R. 6, 78; BÖSEKEN, R. 16, 341; vgl. PONZIO, CERRINA, G. 58 [1928], 26, 34). Liefert beim Erwärmen mit Anilin in Äther p-Toluylsäure-anilid und eine Verbindung, die beim Behandeln mit Eisessig in 4-Nitroso-5-p-tolyl-isoxazolon-(3)-anil (S. 209) übergeht (BÖE., R. 16, 322; vgl. WIELAND, GMBELIN, A. 375 [1910], 299, 302). Bei der Einw. von p-Toluidin in siedendem Äther erhält man p-Toluylsäure-p-toluidid und eine Verbindung  $C_{20}H_{18}O_3N_2$  (s. u.) (BÖE., R. 16, 322).

Verbindung  $C_{17}H_{14}O_3N_2$ <sup>1)</sup>. B. Bei der Einw. von p-Toluidin auf Di-p-toluyyl-furoxan in siedendem Äther (BÖSEKEN, R. 16, 323). Beim Kochen von 4-Nitroso-3-p-toluidino-5-p-tolyl-isoxazol (S. 209) mit Kalilauge (B., R. 16, 337). — Krystalle. Leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol (B.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (B.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (B.).

### 3. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_3N_2$ .

1. 3.4-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-fuzazan  $C_{20}H_{18}O_3N_2 =$   $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$

3.4-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-fuzasan-oxyd, Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-furoxan  $C_{20}H_{18}O_4N_2 =$   $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ <sup>2)</sup>. B. Beim Eintragen von 2.4-Dimethyl-acetophenon in Salpetersäure (D: 1,4) bei 65° (CLAUS, J. pr. [2] 41, 492). — Blättchen (aus Eisessig). F: 107–108° (unkorr.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad 2.4-Dimethyl-benzoesäure. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure erhält man  $\alpha,\beta$ -Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthan.

3.4-Bis-[3.5-dinitro-2.4-dimethyl-benzoyl]-fuzasan-oxyd, Bis-[3.5-dinitro-2.4-dimethyl-benzoyl]-furoxan  $C_{20}H_{14}O_5N_6 =$   $(O_2N)_2(CH_3)_2C_6H \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2$ <sup>2)</sup>. B. Beim Eintragen von 2.4-Dimethyl-acetophenon in ein Gemisch von Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur (CLAUS, J. pr. [2] 41, 501). Beim Behandeln von Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-furoxan mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (C., J. pr. [2] 41, 503). — Blättchen (aus Nitrobenzol oder Aceton). Schmilzt bei 209° (unkorr.) und verpufft oberhalb dieser Temperatur. Unlöslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation in der Wärme 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzoesäure.

2. 6-Oxo-3-phenyl-4-[5-oxo-2-phenyl-tetrahydrofuryl-(2)]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3-Phenyl-4-[5-oxo-2-phenyl-tetrahydrofuryl-(2)]-pyridazinon-(6)  $C_{20}H_{18}O_3N_2 =$   $OC \cdot O \cdot C(C_6H_5) - HC \cdot C(C_6H_5) : N$

1.3-Diphenyl-4-[5-oxo-2-phenyl-tetrahydrofuryl-(2)]-pyridazinon-(6)  $C_{20}H_{18}O_3N_2 =$   $OC \cdot O \cdot C(C_6H_5) - HC \cdot C(C_6H_5) : N$

$= H_2C - CH_2 \quad H_2C - CO - NH$ . B. Beim Behandeln des Natriumsalzes der Diphenylketotolactonsäure (Bd. XVIII, S. 479) mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz von Natriumacetat in Wasser (FITTIG, STADLMAYER, A. 334, 137). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Erweicht bei 50° und zersetzt sich bei 70°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Sehr leicht zersetzlich. Färbt sich am Licht intensiv gelb.

4. 3.4-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-fuzazan  $C_{22}H_{22}O_3N_2 =$   $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$

3.4-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-fuzasan-oxyd, Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-furoxan  $C_{22}H_{22}O_4N_2 =$   $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ <sup>2)</sup>. B. Beim Aufbewahren von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon mit konz. Salpetersäure (BAUM, B. 28, 3211). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 141°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure.

1) Von BÖSEKEN (R. 29 [1910], 277) als p-Toluidino-p-toluyyl-glyoxim  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C : (N \cdot OH) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (vgl. Ergw. Bd. XI/XII, S. 430) erkannt.

2) Zur Formulierung vgl. S. 582, 583.

5. 3,4-Bis-[2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-1,2,5-oxdiazol, 3,4-Bis-[2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furanan  $C_{28}H_{34}O_2N_2 = (CH_3)_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$   
 $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$

3,4-Bis-[2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furanan-oxyd, Bis-[2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furoxan  $C_{28}H_{34}O_4N_2 = (CH_3)_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$   
 $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \end{array}$

B. Beim Erwärmen von 2,4-Dimethyl-6-tert.-butyl-acetophenon mit 20%iger Salpetersäure und Eisessig (BAUR-THURGAU, B. 31, 1347). — Hellgelbe Nadeln. F: 201°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 2,4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure.

3,4-Bis-[3(oder 5)-nitro-2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furanan-oxyd, Bis-[3(oder 5)-nitro-2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furoxan  $C_{28}H_{32}O_4N_4 = (CH_3)_2C \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$   
 $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \end{array}$

B. Bei der Einw. von 60%iger Salpetersäure auf 2,4-Dimethyl-6-tert.-butyl-acetophenon in Eisessig (BAUR-THURGAU, B. 31, 1348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 3(oder 5)-Nitro-2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure.

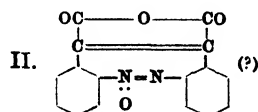
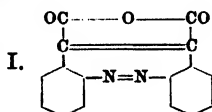
3,4-Bis-[3,5-dinitro-2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furanan-oxyd, Bis-[3,5-dinitro-2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furoxan  $C_{28}H_{30}O_{12}N_6 = (CH_3)_2C \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$   
 $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \end{array}$

B. Bei der Einw. von 100%iger Salpetersäure auf 2,4-Dimethyl-6-tert.-butyl-acetophenon in Eisessig (BAUR-THURGAU, B. 31, 1348). — Prismen (aus Chloroform). F: 245°. Unlöslich in Alkohol und Ligroin, leichter löslich in Benzol, leicht in Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Natronlauge 3,5-Dinitro-2,4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure.

## 10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_8N_2$ .

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_8O_8N_2$ .

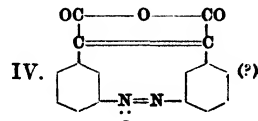
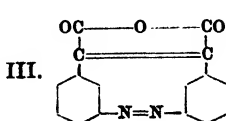
1. [2,2'-Azo-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure]-anhydrid  $C_{16}H_8O_8N_2$ , Formel I.



[2,2'-Azoxy-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure]-anhydrid (?)  $C_{16}H_8O_8N_2$ , Formel II.

B. Bei der Reduktion von 2,2'-Dinitro-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung, Lösen des Reaktionsprodukts in Alkalilauge und Fällen mit Säure (HELLER, A. 358, 361). — Hellgelb. Bleibt beim Erhitzen auf 270° unverändert. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

2. [3,3'-Azo-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure]-anhydrid  $C_{16}H_8O_8N_2$ , Formel III.



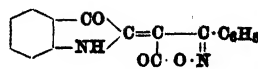
[3,3'-Azoxy-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure]-anhydrid (?)  $C_{16}H_8O_8N_2$ , Formel IV.

B. Man behandelt [3,3'-Dinitro-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure]-anhydrid mit Natronlauge, erhitzt die Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad und säuert an (HELLER, A. 358, 359). — Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. Unlöslich oder schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in kalter Soda-Lösung, unlöslich in Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

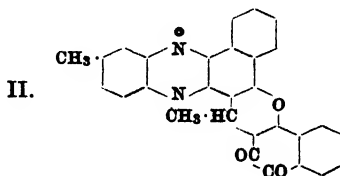
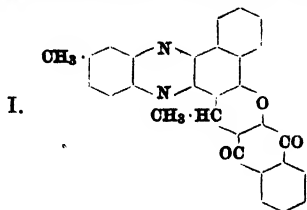
**2. 3-Phenyl-4-[3-oxo-indolinylden-(2)]-isoxazon-(5), [Indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo<sup>1)</sup>**

$C_{17}H_{10}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin-chlorid und 3-Phenyl-isoxazon-(5) in siedendem Benzol (WAHL, *C. r.* 148, 352; *A. ch.* [8] 17, 366). — Granatrote, kupferglänzende Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkalilauge sind fast farblos; aus den alkal. Lösungen fallen Säuren [Indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo wieder aus.



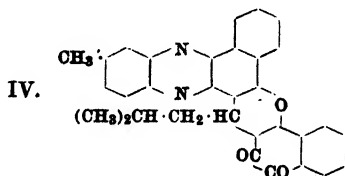
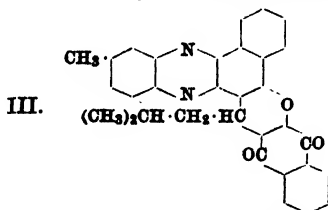
**11. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-40}O_3N_2$ .**

**1. Dioxo-Verbindung  $C_{25}H_{18}O_3N_2$ , Formel I oder II.** *B.* Beim Kochen von Tetraoxo-ms-methyl-dibenzoxanthentetrahydrid (Bd. XVII, S. 581) mit 3,4-Diamino-toluol-



hydrochlorid, Natriumacetat und Essigsäure (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 84). — Orangerote Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichviolett.

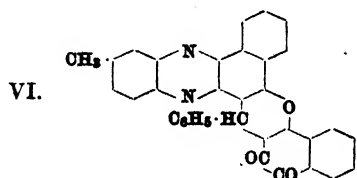
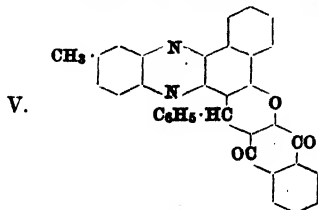
**2. Dioxo-Verbindung  $C_{22}H_{24}O_3N_2$ , Formel III oder IV.** *B.* Beim Kochen von Tetraoxo-ms-isobutyl-dibenzoxanthentetrahydrid (Bd. XVII, S. 581) mit 3,4-Diamino-



toluol-hydrochlorid, Natriumacetat und Essigsäure (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 85). — Orangerote Nadeln (aus Benzol).

**12. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-48}O_3N_2$ .**

**Dioxo-Verbindung  $C_{34}H_{20}O_3N_2$ , Formel V oder VI.** *B.* Beim Kochen von Tetraoxo-ms-phenyl-dibenzoxanthentetrahydrid (Bd. XVII, S. 581) mit 3,4-Diamino-toluol-hydrochlorid, Natriumacetat und Essigsäure (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 81). — Orange-

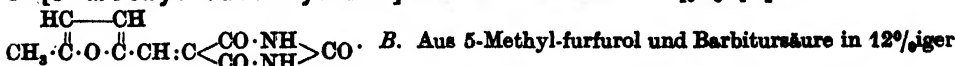


gelbe Nadeln (aus Benzol). Bleibt beim Erhitzen auf 245° unverändert. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichviolett.

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* 41, 773.



2. 2.4.6-Trioxo-5-[5-methyl-furfuryliden]-hexahydropyrimidin,  
5-[5-Methyl-furfuryliden]-barbitursäure  $C_{10}H_8O_6N_2 =$



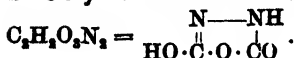
Salzsäure (FROMHERZ, H. 50, 242). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sublimierbar. Zersetzt sich oberhalb 280°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther und Aceton. Wird aus der farblosen Lösung in Alkalien durch Mineralsäuren gefällt. 2,29 mg lösen sich in 100 cm<sup>3</sup> 12%iger Salzsäure.

## D. Oxy-oxo-Verbindungen.

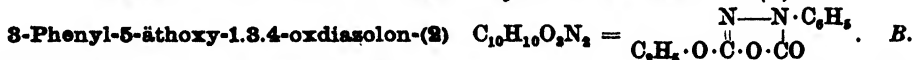
### 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O_3 N_2$ .

#### 2-Oxy-5-oxo- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazolin, 5-Oxy-1.3.4-oxdiazolon-(2)



##### A. Funktionelle Derivate des 5-Oxy-1.3.4-oxdiazolons-(2).

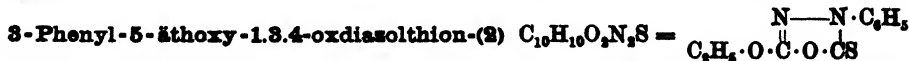


Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (Bd. XV, S. 311) bei der Destillation oder bei der Einw. von kalter verdünnter Kalilauge (BUSCH, STERN, J. pr. [2] 60, 239) sowie beim Behandeln mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak (B., HEINRICHS, B. 34, 2332). — Prismen (aus Alkohol). F: 72° (B., St.). Kp: 270° (B., St.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther (B., St.).

##### B. Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-oxdiazolons-(2) und des 5-Oxy-1.3.4-oxdiazolthions-(2).

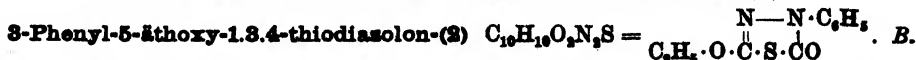


$\begin{array}{c} \text{N}—\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  B. In geringer Menge bei der Einw. von Phosgen auf den S-Methylester der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure (Bd. XV, S. 293) in Benzol im Rohr bei 100° (BUSCH, STERN, J. pr. [2] 60, 243). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55–56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.



B. Bei der Einw. von Thiophosgen auf Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester in siedendem Benzol (BUSCH, GROHMANN, B. 34, 2327 Anm.). Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -thiocarbonsäurechlorid (Bd. XV, S. 313) bei der Einw. von Alkali (BUSCH, STERN, J. pr. [2] 60, 240). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 59° (Bu., St.). Nicht destillierbar (Bu., St.).

##### C. Funktionelle Derivate des 5-Oxy-1.3.4-thiodiazolons-(2).



Aus dem O-Äthylester der  $\omega$ -Phenyl-monothiocarbazinsäure (Bd. XV, S. 293) bei der Einw. von Phosgen in Toluol auf dem Wasserbad (WHEELER, BARNES, Am. 24, 67). — Prismen (aus Alkohol). F: 38°.

**3-Phenyl-5-äthoxy-2-acetimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{15}H_{15}O_2N_2S =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 122. — *B.* Aus dem O-Äthylester der  $\omega$ -Phenyl-monothiocarbazinsäure (Bd. XV, S. 293) bei der Einw. von Acetyl-isothiocyanat (Bd. III, S. 173) (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 438). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93–94° (W., D.).

**3-Phenyl-5-äthoxy-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{17}H_{15}O_2N_2S =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 *B.* Aus dem O-Äthylester der  $\omega$ -Phenyl-monothiocarbazinsäure (Bd. XV, S. 293) bei der Einw. von N-Dichlormethylen-benzamid (Bd. IX, S. 222) (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 130) oder Benzoyl-isothiocyanat (Bd. IX, S. 222) (WH., DUSTIN, *Am.* **24**, 438). Beim Erhitzen von 3-Phenyl-5-oxo-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 669) mit überschüssigem Äthyljodid und 1 Mol Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 105° (WH., ST.). Entsteht auch aus dem Silbersalz des 3-Phenyl-5-oxo-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Äthyljodid in der Kälte (WH., ST.). — Prismen (aus Alkohol). F: 136–138° (WH., D.), 137–138° (WH., ST.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes 3-Phenyl-5-äthoxy-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolin bei 140–145° erhält man 3-Phenyl-5-oxo-2-benzimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 669) (WH., ST.). Gibt beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (Bd. XXVI, S. 169) (WH., ST.).

*D. Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolons-(2).*

**Bis-[5-imino-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid** bzw. **Bis-[5-amino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_4H_6N_4S_2 =$  
$$\left[ \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \end{array} \right]_2$$
 bzw. 
$$\left[ \begin{array}{c} N-N \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array} \right]_2$$
 bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90** [1914], 260; GUHA, *Am. Soc.* **44** [1922], 1504. — *B.* Beim Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 674) mit Ferrichlorid oder Wasserstoffperoxyd (FREUND, IMGART, *B.* **28**, 949). — Gelbe Täfelchen. F: 244–245°; sehr schwer löslich in Nitrobenzol, unlöslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser (F., I.). — Beim Erwärmen mit Alkaliläugen entsteht 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (F., I.).

**Bis-[5-äthylimino-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid** bzw. **Bis-[5-äthylamino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_8H_{12}N_4S_2 =$  
$$\left[ \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array} \right]_2$$
 bzw. 
$$\left[ \begin{array}{c} N-N \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_2H_5 \end{array} \right]_2$$
 bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90** [1914], 260; GUHA, *Am. Soc.* **44** [1922], 1504. — *B.* Beim Behandeln von 5-Äthylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 675) mit Wasserstoffperoxyd, Ferrichlorid oder heißer konzentrierter Kaliumnitrit-Lösung (FREUND, IMGART, *B.* **28**, 953). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 198° (F., I.). Löslich in starker Salzsäure (F., I.). — Beim Behandeln mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung oder beim Erwärmen mit Alkaliläugen entsteht 5-Äthylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (F., I.).

**Bis-[5-allylimino-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid** bzw. **Bis-[5-allylamino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{10}H_{12}N_4S_2 =$  
$$\left[ \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \end{array} \right]_2$$
 bzw. 
$$\left[ \begin{array}{c} N-N \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \end{array} \right]_2$$
 bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90** [1914], 260, 267; GUHA, *Am. Soc.* **44** [1922], 1504. — *B.* Beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von 5-Allylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 675) mit Wasserstoffperoxyd (FREUND, HEILBRUN, *B.* **29**, 861). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166° bis 167° (F., H.). Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (F., H.).

**Bis-[5-phenylimino-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid** bzw. **Bis-[5-anilino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{16}H_{12}N_4S_2 =$  
$$\left[ \begin{array}{c} N-NH \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array} \right]_2$$
 bzw. 
$$\left[ \begin{array}{c} N-N \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right]_2$$
 bzw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46** [1913], 2246; GUHA, *Am. Soc.* **44** [1922], 1504, 1508; FROMM, *A.* **438** [1923], 8, 16. — *B.* Beim Behandeln von 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 676) mit



Wasserstoffperoxyd, Ferrichlorid, salpetriger Säure oder konz. Schwefelsäure (FRUND, IMGAET, B. 28, 956). — Rotgelbe Täfelchen. F: 240° (F., I.). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (F., I.). — Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin.

Diacetylderivat  $C_{20}H_{18}O_2N_2S_4 = [-S \cdot C_2SN_2(C_6H_5)(CO \cdot CH_3)_2]_2$  s. Verbindung  $C_{20}H_{18}O_2N_2S_4$ , S. 676.

**3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_8H_7ON_2S_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HS \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}O \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Phenyl-5-oxo-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 676.

**3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_9H_9ON_2S_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}O \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbaminsäure-methylester mit Phosgen in Toluol im Rohr auf 100° (BUSCH, WOLPERT, B. 34, 314). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid (S. 697) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (B., LINGENBRINK, J. pr. [2] 61, 331). Aus 3-Phenyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (B., W.). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 42° (B., L.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Petroläther (B., W.). — Gibt beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure-methylester- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (Bd. XV, S. 315), mit alkoh. Kalilauge Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (B., L.).

**Bis-[4-phenyl-5-oxo-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid**  $C_{16}H_{16}O_2N_4S_4 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ [-S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}O]_2 \end{array}$ . B. Aus 4-Phenyl-5-oxo-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 676) bei der Oxydation mit Ferrichlorid in Alkohol (BUSCH, B. 27, 2516). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 78–79°.

**3-Phenyl-5-mercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{14}H_{11}N_3S_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HS \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 4-Phenyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 676.

**3-Phenyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{15}H_{13}N_3S_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbaminsäure-methylester (Bd. XV, S. 300) mit Phenylsenföhl auf 120° (BUSCH, WOLPERT, B. 34, 313). Bei der Methylierung von 4-Phenyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 676) (B., W.). — Säulen oder Tafeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 67°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Salzsäure unter Bildung eines Hydrochlorids, das auf Zusatz von viel Wasser wieder zerfällt. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Alkohol erhält man N,N'-Diphenyl-harnstoff. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° 3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2). —  $2C_{15}H_{13}N_3S_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Braune Blättchen (aus alkoh. Salzsäure).

**Bis-[4-phenyl-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazoliny]-disulfid**  $C_{28}H_{20}N_8S_4 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ [-S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_5]_2 \end{array}$ . B. Bei der Oxydation von 4-Phenyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 676) mit Ferrichlorid (BUSCH, WOLPERT, B. 34, 312). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 106–107°. Löslich in Chloroform mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Salzsäure ist farblos.

**3-Phenyl-5-methylmercapto-2-p-tolylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{14}H_{13}N_3S_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbaminsäure-methylester mit p-Tolylsenföhl auf 130° (BUSCH, WOLPERT, B. 34, 318). — Blätter (aus Alkohol). F: 101°.

**3-p-Tolyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_{15}H_{15}ON_2S_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}O \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Phosgen auf  $\omega$ -p-Tolyl-dithiocarbaminsäure-methylester in siedendem Benzol (BUSCH, WOLPERT, B. 34, 317). Aus 3-p-Tolyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 693) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im

Rohr auf 180° (B., W.). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Bis-[4-p-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 700) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (B., LINGENBERG, *J. pr.* [2] 61, 334). — Nadeln oder Blätter (aus verd. Alkohol), Stäbchen (aus Äther + Petroläther). F: 54° (B., L.). Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., L.). — Gibt beim Aufkochen mit alkoh. Kalilauge p-Tolylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (Bd. XV, S. 523) (B., L.).

**3-p-Tolyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{15}H_{15}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
*B.* Aus äquimolekularen Mengen  $\omega$ -p-Tolyl-dithiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenföl beim Erhitzen auf 130° (BUSCH, WOLPERT, *B.* 34, 316). Bei der Einw. von Methyljodid auf 4-p-Tolyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (B., W.). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol + Äther). F: 68–69°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° 3-p-Tolyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2) (S. 692).

**Bis-[4-p-tolyl-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid**  $C_{30}H_{24}N_4S_4 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ -\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
*B.* Bei der Oxydation von 4-p-Tolyl-5-phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin mit Ferrichlorid (BUSCH, WOLPERT, *B.* 34, 316). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 130°. — Hydrochlorid. Öl.

*E. Funktionelles Derivat des 5-Oxy-1.3.4-thiodiazolthions-(2).*

**3-Phenyl-5-äthoxy-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{10}H_{10}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
*B.* Neben 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 678) beim Kochen von 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 698) mit alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B.* 29, 2135). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87–88°. Kp: ca. 230°.

*F. 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und Derivate.*

**5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_3H_4N_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{HS} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
ist desmotrop mit 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 677.

*1. Derivate, entstanden nur durch Veränderung der Mercaptogruppe.*

**5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** bzw. **2-Mercapto-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol**  $C_3H_4N_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$$
Zur Konstitution vgl. BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93 [1916], 356. — *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidins (S. 678) bei der Einw. von Methyljodid in Alkohol (BUSCH, ZIEGELE, *J. pr.* [2] 60, 42). — Nadeln (aus Benzol). F: 136° (B., Z.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (B., Z.).

**5-Benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** bzw. **2-Mercapto-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol**  $C_9H_8N_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$$
*B.* Aus Bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 617) bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (BUSCH, ZIEGELE, *J. pr.* [2] 60, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol; leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge und Soda-Lösung. — Regeneriert bei der Oxydation mit Jod die Ausgangs-Verbindung.

**5-Benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** bzw. **2-Mercapto-5-benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazol**  $C_9H_8ON_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
bzw. 
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$$
*B.* Aus 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin bei der Einw. von Benzoylchlorid in Alkohol (BUSCH, *B.* 27, 2519). — Kristalle (aus Alkohol). Erweicht und bräunt sich oberhalb 200° und schmilzt gegen 220° (Zers.). Löslich in Essigester und Chloroform, schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol. — Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren wird Benzoesäure abgespalten.

## 5-[4-Amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bzw. 2-Mercapto-5-

[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazol  $C_6H_7N_2S_2 = \begin{array}{c} N-NH \\ | \quad | \\ H_2N-C_6H_4-S-C-S-CS \end{array}$  bzw.  $H_2N-C_6H_4-S-C-S-C-SH$ . B. Aus der Verbindung  $(C_6H_7N_2S_2)_x$  (S. 678) oder Bis-[5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (s. u.) beim Erwärmen mit Anilin (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 49). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol. — Die alkoh. Lösung liefert beim Diazotieren in Gegenwart von Salzsäure ein bei 133° (Zers.) schmelzendes Diazoniumchlorid, das beim Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol die nachfolgende Verbindung liefert. Gibt beim Erhitzen mit Chloroform und alkoh. Kalilauge die Isonitrilreaktion. —  $C_6H_7N_2S_2 + HCl$ . Nadeln. F: 206°. Schwer löslich in absolutem, leichter in gewöhnlichem Alkohol. Zerfällt beim Lösen in Wasser in die Komponenten. —  $AgC_6H_7N_2S_2$ . Hellgelber Niederschlag.

## {1-[5-Thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)-mercapto]-benzol}-&lt;4-azo 1&gt;-naphthol-(3)

$C_{14}H_{11}ON_2S_2 = \begin{array}{c} N-NH \\ | \quad | \\ HO-C_6H_4-N:N-C_6H_4-S-C-S-CS \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus diazotiertem 5-[4-Amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von  $\beta$ -Naphthol in alk. Lösung (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 51). — Zinnoberrote Krystallaggregate (aus Chloroform + Alkohol). F: 222°. Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Färbt Seide gelbtichig rot.

## Bis-[5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid bzw. Bis-[5-mercapto-1.3.4-thio-

diazolyl-(3)]-disulfid  $C_6H_7N_2S_2 = \begin{bmatrix} N-NH \\ | \quad | \\ -S-C-S-CS \end{bmatrix}_2$  bzw.  $\begin{bmatrix} N-N \\ | \quad | \\ -S-C-S-C-SH \end{bmatrix}_2$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Bei der Oxydation von 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin mit alkoh. Jod-Lösung oder alkoh. Ferrichlorid-Lösung (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 42). — Citronengelbe Krystalle (aus wäbrig-methylalkoholischer Salzsäure). F: 175°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Essigester. — Gibt bei der Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur das Dikaliumsalz des 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidins (S. 678), bei der Einw. von 2 Mol Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol bei 0° das Dikaliumsalz  $K_2C_6N_2S_2$  (s. u.). Das Dikaliumsalz gibt beim Erwärmen mit Benzylchlorid in Alkohol Bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 617). Bei der Einw. von warmem Anilin erhält man 5-[4-Amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (s. o.) und 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin. —  $K_2C_6N_2S_2$ . Citronengelbe Nadeln. F: 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

## 2. Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2), entstanden durch Veränderung der NH-Gruppe bzw. dieser und der Mercaptogruppe.

## a) Derivate des 3-Methyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2).

3-Methyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)  $C_4H_7N_2S_2 =$ 

$\begin{array}{c} N-N-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3-S-C-S-CS \end{array}$ . B. Aus dem Kaliumsalz des 3-Methyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins (S. 678) bei der Einw. von Methyljodid in Alkohol (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 53). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. —  $C_4H_7N_2S_2 + 2Br$ . B. Bei der Einw. von Brom auf 3-Methyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) in Schwefelkohlenstoff (B., Z.). Dunkelorange gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 124°.

3-Methyl-5-benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)  $C_{10}H_9ON_2S_2 =$ 

$\begin{array}{c} N-N-CH_3 \\ | \quad | \\ C_6H_5-CO-S-C-S-CS \end{array}$ . B. Aus 3-Methyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 678) bei der Einw. von Benzoylchlorid in Alkohol (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 53). — Nadeln. F: 157°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in gewöhnlichem Alkohol.

Bis-(4-methyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolyl-(2))-disulfid  $C_6H_7N_2S_2 = \begin{bmatrix} N-N-CH_3 \\ | \quad | \\ -S-C-S-CS \end{bmatrix}_2$ . B. Aus 3-Methyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bei der Oxydation mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 54). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 141°. Nur in Chloroform leicht löslich.

## b) 3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und Derivate.

3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)  $C_6H_7N_2S_2 =$ 

$\begin{array}{c} N-N-C_6H_5 \\ | \quad | \\ HS-C-S-CS \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 678.

**3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_8H_9N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins (S. 678) in Alkohol in der Wärme (BUSCH, *B.* 27, 2513). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, löslich in Äther und siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure.

**3-Phenyl-5-äthylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{10}H_{11}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins (S. 678) in Alkohol (BUSCH, STRAMER, *J. pr.* [2] 60, 187). — Blätter (aus Alkohol). F: 66°. — Verbindung mit Brom. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 3-Phenyl-5-äthylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) in Schwefelkohlenstoff (B., Str.). Orangerote Nadeln. F: 131°. Unlöslich in kaltem Alkohol. Gibt beim Erwärmen mit Alkohol das Brom wieder ab. —  $C_{10}H_{11}N_2S_2 + 2I$ . Dunkelrote Prismen (aus Benzol). F: 123°. Leicht löslich in heißem Benzol. Gibt beim Behandeln mit Disulfid-Lösung das Jod wieder ab.

**3-Phenyl-5-phenylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{14}H_{11}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Beim Diazotieren von 3-Phenyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 696) in wäBrig-alkoholischer Schwefelsäure und Verkoochen des entstandenen Diazoniumsalzes (BUSCH, *B.* 29, 2141). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Beständig gegen Säuren und Alkalien.

**3-Phenyl-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{15}H_{13}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf das Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins (BUSCH, STRAMER, *J. pr.* [2] 60, 188). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 93°.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-2-mercapto]-äthan**  $C_{14}H_{11}N_4S_4 =$   

$$\left[ \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array} \right]_2$$
*B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Äthylenbromid (BUSCH, STRAMER, *J. pr.* [2] 60, 188). — Krystalle. F: 145°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Essigester.

**$\beta,\beta$ -Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-2-mercapto]-butan**  $C_{20}H_{15}N_4S_4 =$   

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} \left[ \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ -\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array} \right]_2 \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 698) bei der Einw. von Methyläthylketon (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] 60, 204). — Aromatisch riechendes Öl.

**3-Phenyl-5-acetylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{11}H_{11}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] 60, 204). — *B.* Neben  $N,\alpha$ -Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-2-mercapto-isopropylamin (S. 698) aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei schwachem Erwärmen mit Aceton (B., W., *J. pr.* [2] 60, 202). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gegen Säuren und Basen indifferent.

**3-Phenyl-5-acetylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{11}H_9ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid (BUSCH, *B.* 27, 2513). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 121—122°. — Wird bei längerem Kochen mit Alkohol teilweise verseift.

**3-Phenyl-5-benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{15}H_{11}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CS} \end{array}$$
*B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Benzoylchlorid (BUSCH, STRAMER, *J. pr.* [2] 60, 188). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform.

**3-Phenyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**  $C_{14}H_{11}N_3S_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Entsteht neben dem Anilinsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins beim Kochen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid mit 2 Mol Anilin in Gegenwart von Alkohol (BUSCH, B. 29, 2140). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 163—164°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Beständig gegen Säuren und Alkalien. —  $C_{14}H_{11}N_3S_3 + \text{HCl}$ . Nadeln. F: 194°. Ziemlich schwer löslich. Zerfällt beim Lösen in Wasser in die Komponenten.

**3-Phenyl-5-[4-äthylamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Aus Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid bei der Einw. von Äthylanilin (BUSCH, B. 29, 2142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol. — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Nitrit in Gegenwart von wäbrig-alkoholischer Salzsäure 3-Phenyl-5-[4-äthylnitrosamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (s. u.).

**3-Phenyl-5-[4-äthylnitrosamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ON} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von 1 Mol Nitrit in Gegenwart von wäbrig-alkoholischer Salzsäure (BUSCH, B. 29, 2143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—138°.

**3-Phenyl-5-[2.4(P)-diamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Kochen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid mit 2 Mol m-Phenylendiamin in Gegenwart von Alkohol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die alkoh. Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. — Gibt bei der Einw. der äquimolekularen Menge Nitrit in Gegenwart von wäbrig-alkoholischer Salzsäure 4.6.3'(?)-Triamino-3.4'(?)-bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)-mercapto]-azobenzol (S. 697).

**3-Phenyl-5-[3.4-diamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{14}H_{11}N_4S_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Entsteht neben dem o-Phenylendiamin-Salz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins beim Kochen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid mit 2 Mol o-Phenylendiamin in Gegenwart von Alkohol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 192). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Wärme. — Gibt bei der Einw. von Nitrit und wäbrig-alkoholischer Salzsäure 3-Phenyl-5-[benzotriazolyl-5 bezw. 6]-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 697).

**3-Phenyl-5-[4-amino-3-methyl-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ (\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Aus Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid bei der Einw. von o-Toluidin (BUSCH, B. 29, 2142). — Krystallinische Masse (aus Äther + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 128°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**3-Phenyl-5-[2-amino-naphthyl-(1)-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Kochen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid mit  $\beta$ -Naphthylamin in Alkohol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 195). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Wärme. — Hydrochlorid. Gelbliche Tafeln.

**3-Phenyl-5-[4-amino-naphthyl-(1)-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion - (2)**

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Beim Kochen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid mit  $\alpha$ -Naphthylamin in Alkohol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 195). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 132—133°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Wärme. —  $C_{18}H_{13}N_3S_3 + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther).

{1-[4-Phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)-mercapto]-benzol}-<4aso1>-naphthol-(2)  $C_{24}H_{16}ON_4S_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_5 \cdot S \cdot \overset{N-N \cdot C_6H_5}{\underset{O}{C}} \cdot S \cdot CS$ . B. Aus in wäbrg-alkoholischer Salzsäure diazotiertem 3-Phenyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von alk.  $\beta$ -Naphthol-Lösung (BUSCH, B. 29, 2141). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

2-Oxy-1'-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)-mercapto]-[1.2'-azonaphthalin]  $C_{26}H_{18}ON_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Phenyl-5-[2-amino-naphthyl-(1)-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) beim Diazotieren und nachfolgenden Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 196). — Zinnoberrote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 199—200°.

2-Oxy-4'-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)-mercapto]-[1.1'-azonaphthalin]  $C_{26}H_{18}ON_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Phenyl-5-[4-amino-naphthyl-(1)-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) beim Diazotieren und nachfolgenden Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 195). — Bordeauxrote Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 221—222°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

4.6.3'(P)-Triamino-3.4'(P)-bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)-mercapto]-asobenzol  $C_{32}H_{22}N_8S_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Phenyl-5-[2.4(1)-diamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. der äquimolekularen Menge Nitrit in Gegenwart von wäbrg-alkoholischer Salzsäure (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 194). — Brauner, mikrokristallinischer Niederschlag (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). Schmilzt unscharf bei 156—157°.

3-Phenyl-5-[benstriasolyl-(5 besw. 6)-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2), 3-Phenyl-5-[3.4-azimino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)  $C_{14}H_9N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Aus 3-Phenyl-5-[3.4-diamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von Nitrit und wäbrg-alkoholischer Salzsäure (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 193). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 186—187°. Nur in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)]-disulfid  $C_{16}H_{10}N_4S_6 = \left[ \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ -S \cdot \overset{N-N \cdot C_6H_5}{\underset{O}{C}} \cdot S \cdot CS \end{array} \right]_2$ . B. Bei der Oxydation von 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung (BUSCH, B. 27, 2513). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 124—125° (B., B. 27, 2514). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer siedendem Essigester und Chloroform; löst sich in kalter wäbriger Kalilauge (B., B. 27, 2514). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin und Thiocarbanilsäure-O-äthylester (B., B. 27, 2514; B., STRAMER, J. pr. [2] 60, 190). Gibt bei der Einw. von alkoh. Ammoniak das Ammoniumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins und 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (B., B. 29, 2133). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° bildet sich 3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (B., LINGENBERG, J. pr. [2] 61, 331). Bei der Einw. von Methylamin in verd. Alkohol erhält man schon in der Kälte das Methylaminsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins und 3-Phenyl-5-methylaminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (B., B. 29, 2138). Reagiert analog mit Äthylamin und Dimethylamin (B., B. 29, 2139). Setzt sich mit Trimethylamin erst bei längerem Kochen der alkoh. Lösung um; hierbei entsteht ausschließlich das Trimethylaminsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins (B., B. 29, 2139). Beim Kochen mit 2 Mol Anilin in Gegenwart von Alkohol erhält man das Anilinsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins und 3-Phenyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (B., B. 29, 2140). Reagiert nicht mit p-Toluidin, Dimethylanilin (B., B. 29, 2132), Diphenylamin und p-Phenylendiamin (B., STRAMER, J. pr. [2] 60, 194, 196).

Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]-(2)]-tetrasulfid  $C_{16}H_{10}N_4S_8 = \left[ \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ -S \cdot \overset{N-N \cdot C_6H_5}{\underset{O}{C}} \cdot S \cdot CS \end{array} \right]_4$ . B. Beim Schmelzen von 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (BUSCH, B. 29, 2134). — Krystalpulver (aus Benzol). F: 131—132°. Beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bildet sich das Ammoniumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins.

**3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**,  $\text{S}-[4\text{-Phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)}]\text{-thiohydroxylamin } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{S}\cdot\overset{\text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CS}}{\text{C}}}\cdot\text{S}\cdot\text{CS}$ . Das Mol.

Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (BUSCH, B. 29, 2133). — B. Entsteht neben dem Ammoniumsals des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (B.). — Prismen (aus Chloroform). Erweicht bei ca. 130° unter Braunfärbung und schmilzt bei 136° (Zers.) (B.). Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin (B.). — Zerfällt beim Schmelzen unter Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff und Bildung von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-tetrasulfid (S. 697) (B.). Gibt beim Kochen mit Alkohol oder Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu der Lösung in Chloroform Ammoniak und Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (B.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man das Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins und 3-Phenyl-5-äthoxy-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (B.). Einw. von Formaldehyd, Acetaldehyd und Onanthol: B., WOLFF, J. pr. [2] 60, 197. Gibt beim Erwärmen mit Aceton 3-Phenyl-5-acetonylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und N.α-Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)-mercapto]-isopropylamin (B., W.). Beim Behandeln mit überschüssigem Methyl-äthylketon erhält man β.β-Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)-mercapto]-butan; reagiert analog mit Methylpropylketon (B., W.). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf dem Wasserbad bildet sich 3-Phenyl-5-[benzalamino-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2); reagiert analog mit weiteren aromatischen Aldehyden (B.; B., W.). Bei längerer Einw. von Acetophenon bildet sich N.α-Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)-mercapto]-α-phenyl-äthylamin (s. u.) (B., W.).

**3-Phenyl-5-methylaminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3 = \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Neben dem Methylaminsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Methylamin auf Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid in verd. Alkohol (BUSCH, B. 29, 2138). — Nadeln. F: 85°. — Regeneriert beim Kochen mit Alkohol oder Mineralsäuren die Ausgangsverbindungen.

**3-Phenyl-5-äthylaminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_3 = \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, B. 29, 2139). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 95–96°.

**N.α-Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)-mercapto]-isopropylamin**  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{S}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 203). — B. Neben 3-Phenyl-5-acetonylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei schwachem Erwärmen mit Aceton (B., W.). — Prismen (aus Chloroform). F: 186–187° (Zers.). Löslich in Chloroform, Eisessig, Xylol und Amylalkohol in der Siedehitze, sehr schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid.

**3-Phenyl-5-[benzalamino-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_3 = \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von 1 Mol Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BUSCH, B. 29, 2135). — Nadeln und Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 155°. — Die Lösung in Benzol gibt beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure das Hydrochlorid des Benzaldehyd-imids (Bd. VII, S. 212).

**3-Phenyl-5-[(3-nitro-benzalamino)-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_3 = \text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd in Chloroform + Alkohol (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 200). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei 173–174° zu einem gelben Öl, das sich gegen 200° zersetzt. Löslich in Chloroform und Benzol.

**N.α-Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)-mercapto]-α-phenyl-äthylamin**  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{S}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Bei mehrtagiger Einw. von Acetophenon auf 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (BUSCH, WOLFF, J. pr. [2] 60, 204). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 158–159°.

**3-Phenyl-5-[cinnamalamino-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{17}H_{15}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:N \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Bei kurzem Erwärmen von 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) mit Zimtaldehyd auf 50–60° (BUSCH, *B.* 29, 2137). — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform + Alkohol). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, fast unlöslich in Alkohol. — Die Lösung in Benzol gibt bei der Einw. von alkoh. Salzsäure Zimtaldehyd-imid-hydrochlorid (Bd. VII, S. 355).

**3-Phenyl-5-[anisalamino-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{13}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von 4-Methoxy-benzaldehyd (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] 60, 201). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 145–146°. Löslich in Chloroform und Benzol.

**3-Phenyl-5-[furfurylidenamino-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{13}H_9ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} HC-CH \\ N-N \cdot C_6H_5 \\ HC \cdot O \cdot \dot{C} \cdot CH:N \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von Furfural bei ca. 80° (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] 60, 198). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

**3-Phenyl-5-[piperonylidenamino-mercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ C_{16}H_{11}O_2N_2S_2 = H_2C < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_4 \cdot CH:N \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Aus 3-Phenyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bei der Einw. von Piperonal (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] 60, 201). — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform + Alkohol). F: 183–184° (Zers.).

c) 3-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) und Derivate.

**3-o-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_9H_9N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ HS \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
 ist desmotrop mit 3-o-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 678.

**3-o-Tolyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{10}H_{11}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Aus 3-o-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bei der Einw. von Methyljodid (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 213). — Nadeln. F: 98°.

**3-o-Tolyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{15}H_{13}N_4S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Aus dem bei der Oxydation von 3-o-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 678) entstehenden (nicht näher beschriebenen) Bis-[4-o-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid bei der Einw. von Anilin (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 213). — Nadeln. F: 128°.

**3-p-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_9H_9N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ HS \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
 ist desmotrop mit 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 679.

**3-p-Tolyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{10}H_{11}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Aus 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bei der Einw. von Methyljodid (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115–116°.

**3-p-Tolyl-5-acetylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{11}H_{13}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Bei der Acetylierung von 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 207). — Gelbliche Nadeln. F: 158°.

**3-p-Tolyl-5-benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{16}H_{13}ON_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S \end{array}$$
*B.* Bei der Benzoylierung von 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 207). — Nadeln. F: 100°.



**3-p-Tolyl-5-[4-amino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{15}H_{13}N_3S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Beim Kochen von Bis-[4-p-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid mit Anilin in Alkohol (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 210). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther. — Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Niederschlag. —  $C_{15}H_{13}N_3S_3 + HCl$ . Nadeln. —  $2C_{15}H_{13}N_3S_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbes Krystallpulver.

**3-p-Tolyl-5-[4-methylamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  
 $C_{16}H_{18}N_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

**3-p-Tolyl-5-[4-methylnitrosamino-phenylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  
 $C_{16}H_{14}ON_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von salpetriger Säure (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 211). — Nadeln. Schmilzt unscharf bei ca. 127°.

**Bis-[4-p-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid**  $C_{18}H_{14}N_4S_6 =$   

$$\left[ \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array} \right]_2$$
*B.* Aus 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin bei der Oxydation mit Ferrichlorid (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 207). — Orangegelbe Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 139–140° (B., v. B.-Br.). Färbt sich an der Luft allmählich rubinrot (B., v. B.-Br.). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Ammoniak das Ammoniumsalz des 3-p-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins und 3-p-Tolyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (B., v. B.-Br.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° erhält man 3-p-Tolyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2) (B., LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 334).

**3-p-Tolyl-5-aminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_9H_7N_3S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2N \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Aus Bis-[4-p-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 209). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim Behandeln mit Mineralsäuren in die Ausgangsverbindungen.

**3-p-Tolyl-5-dimethylaminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{11}H_{13}N_3S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2N \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Aus Bis-[4-p-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid bei der Einw. von Dimethylamin in verd. Alkohol (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 210). — Nadeln. F: 85°.

**3-p-Tolyl-5-äthylaminomercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{11}H_{13}N_3S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Aus Bis-[4-p-tolyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid bei der Einw. von Äthylamin in verd. Alkohol (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 209). — Nadeln (aus Benzol). F: 118–119°.

d) Weitere N-Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2).

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{13}H_9N_3S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ HS \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
ist desmotrop mit 3- $\alpha$ -Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 679.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-benzoylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{19}H_{13}ON_2S_3 =$   

$$\begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array}$$
*B.* Durch Benzoylierung von 3- $\alpha$ -Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin (BUSCH, MÜNCKE, *J. pr.* [2] 60, 214). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

**Bis-[4- $\alpha$ -naphthyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid**  $C_{24}H_{14}N_4S_6 =$   

$$\left[ \begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ -S \cdot C \cdot S \cdot CS \end{array} \right]_2$$
*B.* Bei der Oxydation von 3- $\alpha$ -Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin mit Ferrichlorid (BUSCH, MÜNCKE, *J. pr.* [2] 60, 214). — Hellgelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 228°.

**3-β-Naphthyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{13}H_9N_2S_3 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ HS \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C}S \end{array}$   
ist desmotrop mit 3-β-Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 679.

**3-β-Naphthyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_{13}H_{10}N_2S_3 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ CH_3 \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C}S \end{array}$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (BUSCH, MÜNCKER, *J. pr.* [2] 60, 215).

**Bis-[4-β-naphthyl-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]- (2)]-disulfid**  $C_{24}H_{14}N_4S_6 = \left[ \begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ -S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C}S \end{array} \right]_2$ . B. Bei der Oxydation von 3-β-Naphthyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin mit Ferrichlorid (BUSCH, MÜNCKER, *J. pr.* [2] 60, 215). — Gelbe Nadeln. F: 188°.

**Bis-[4-(2-methoxy-phenyl)-5-thion-1.3.4-thiodiazoliny]- (2)]-disulfid**  $C_{18}H_{14}O_2N_4S_6 = \left[ \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ -S \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot \overset{\cdot}{C}S \end{array} \right]_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, MÜNCKER, *J. pr.* [2] 60, 216). — Gelbe Nadeln. F: 174–175°.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ .

**4-Oxy-4-methyl-6-acetyl-1.2.5-oxdiazin**  $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \\ | \\ CH_3 > C < \begin{array}{c} CH \\ \parallel \\ N \end{array} > N > C(CO \cdot CH_3) > O \end{array}$ . Diese Konstitution wurde von DIELS, SASSE, *B.* 40, 4055 für die als 3-Methyl-5-acetyl-isoxazolon-(4)-oxim (S. 257) beschriebene Verbindung in Erwägung gezogen.

**4-Oxy-4-methyl-6-[α-oximino-äthyl]-1.2.5-oxdiazin**  $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \\ | \\ CH_3 > C < \begin{array}{c} CH \\ \parallel \\ N \end{array} > N > C[C(N \cdot OH) \cdot CH_3] > O \end{array}$ . Diese Konstitution wurde von DIELS, SASSE, *B.* 40, 4055 für die als 3-Methyl-5-[α-oximino-äthyl]-isoxazolon-(4)-oxim (S. 257) beschriebene Verbindung in Erwägung gezogen.

### c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_2$ .

**5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolidin, 3-[4-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolidon-(5)**  $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} HN-CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ OC \cdot O \cdot NH \end{array}$

**2-Methyl-4-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolidon-(5)**  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N-CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf N-Methyl-isanisaldoxim (S. 105) in Benzol (BECKMANN, *A.* 365, 209). — F: 85°.

### d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ .

**Oxy-oxo-Verbindungen  $C_8H_8O_3N_2$ .**

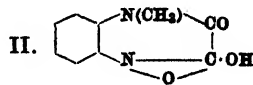
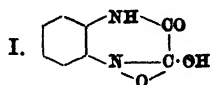
**1. 5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolon-(5), 4-Oxy-O.N-carbonyl-benzamidoxim**  $C_8H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} HN-CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$

**3-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazolon-(5), O.N-Carbonyl-anisamidoxim**  $C_8H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} HN-CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von Anisamidoximkohlen säureäthylester (Bd. X, S. 172) für sich oder mit Alkalilaugen (MILLER,

B. 22, 2794). Beim Erhitzen von Anisamidoxim mit Chlorameisensäureäthylester (M.). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin.

2. 3-Oxy-chinoxaloxal-(2)-3.4-oxyd  $C_8H_6O_3N_2$ , Formel I.

1-Methyl-3-oxy-chinoxaloxal-(2)-3.4-oxyd  $C_9H_7O_3N_2$ , Formel II, s. Bd. XXIV, S. 381.



### e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ .

3-[4-Oxy-phenacyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-[4-Oxy-phenacyl]-furasan  
 $C_{10}H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3-[4-Methoxy-phenacyl]-furasan-oxyd, [4-Methoxy-phenacyl]-furoxan  
 $C_{11}H_{10}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$  B.

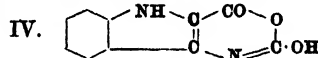
Beim Behandeln von Anisalacetoxim (Bd. VIII, S. 132) mit verd. Salpetersäure (HARRIES, TIETZ, A. 330, 244). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°.

Oxim  $C_{11}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5O_2N_2[CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]$ . B. Beim Behandeln von Anisalacetoxim mit salpetriger Säure (HARRIES, TIETZ, A. 330, 243). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 197—198°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Natronlauge.

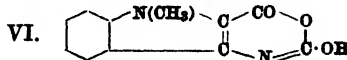
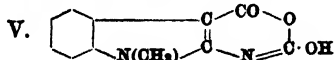
Oximacetat  $C_{12}H_{11}O_5N_2 = C_6H_5O_2N_2[CH_2 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]$ . B. Beim Behandeln des Oxims (s. o.) mit heißem Acetanhydrid (HARRIES, TIETZ, A. 330, 243). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°.

### f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ .

2-Oxy-6-oxo-[indolo-2'3':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>2)</sup>  $C_{10}H_6O_3N_2$ , Formel III, oder  
 2-Oxy-6-oxo-[indolo-3'2':4.5-(1.3-oxazin)]<sup>2)</sup>  $C_{10}H_6O_3N_2$ , Formel IV.



1'-Methyl-2-oxy-6-oxo-[indolo-2'3':4.5-(1.3-oxazin)]  $C_{11}H_7O_3N_2$ , Formel V, oder  
 1'-Methyl-2-oxy-6-oxo-[indolo-3'2':4.5-(1.3-oxazin)]  $C_{11}H_7O_3N_2$ , Formel VI. Ist



desmotrop mit [1-Methyl-2(oder 3)-carboxyamino-indol-carbonsäure-(3 oder 2)]-anhydrid (S. 683).

### g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ .

4-Oxy-4-phenyl-6-benzoyl-1.2.5-oxdiazin  $C_{15}H_{13}O_3N_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HO} > \text{C} < \text{CH} = \text{N} > \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} < \text{N} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) > \end{array}$

4-Oxy-4-phenyl-6-[α-oximino-benzyl]-1.2.5-oxdiazin  $C_{16}H_{13}O_3N_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HO} > \text{C} < \text{CH} = \text{N} > \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} < \text{N} : \text{C}[\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] > \end{array}$  Eine Verbindung, der früher diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist von AVOGADRO (G. 56 [1926], 716; vgl. a. PONZIO, A., G. 53 [1923], 312) als 3-Phenyl-5-benzoyl-isoxazoloxal-(4)-oxim (S. 281) erkannt worden.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 562, 563.

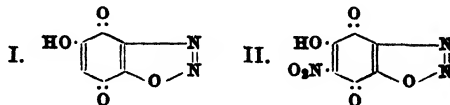
<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ .

5-Oxy-4,7-dioxo-4,7-dihydro-[benzo-1,2,3-oxdiazol]  $C_8H_4O_4N_2$ , Formel I.

6-Nitro-5-oxy-4,7-dioxo-4,7-dihydro-[benzo-1,2,3-oxdiazol]  $C_8H_3O_4N_3$ , Formel II.  
Vgl. Anhydro-[6-nitro-2,5-dioxy-p-quinon-diazohydroxyd-(3)], Bd. XVI, S. 542.



### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ .

Oxy-oxo-Verbindungen  $C_8H_4O_4N_2$ .

1. 3-[4-Oxy-benzoyl]-1,2,4-oxdiazolon-(5)  $C_8H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3-Anisoyl-1,2,4-oxdiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-3-anisoyl-1,2,4-oxdiazolin bzw. 5-Anilino-3-anisoyl-1,2,4-oxdiazol  $C_{16}H_{12}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{O} : \text{N}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{O} : \text{N}$  desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, R. 29 [1910], 282. — B. Beim Kochen von 4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-anil (S. 292) mit Alkohol (HOLLEMAN, R. 11, 265; B., R. 16, 306, 342). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185° (H.).

3-Anisoyl-1,2,4-oxdiazolon-(5)-benzylimid, 5-Benzylimino-3-anisoyl-1,2,4-oxdiazolin bzw. 5-Benzylamino-3-anisoyl-1,2,4-oxdiazol  $C_{17}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{O} : \text{N}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{O} : \text{N}$  weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, R. 29 [1910], 282. — B. Aus 4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-benzylimid (S. 293) beim Behandeln mit Acetylchlorid oder beim Erwärmen mit Essigsäure (B., R. 16, 342). — Nadeln. F: 190° (B., R. 16, 342).

2. 3-[4-Oxy-benzoyl]-1,2,5-oxdiazolon-(4)  $C_8H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{HN} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

3-Anisoyl-1,2,5-oxdiazolon-(4)-imid, 4-Imino-3-anisoyl-1,2,5-oxdiazolin bzw. 4-Amino-3-anisoyl-1,2,5-oxdiazol  $C_{10}H_8O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HN} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  . Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, ROSS VAN LENNEP, R. 31 [1912], 198; PONZIO, CERRINA, G. 58 [1928], 26, 35. — B. Beim Erhitzen von Dianisoylfuroxan (S. 705) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (B., R. 16, 341). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 144° (B., R. 16, 342).

### c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ .

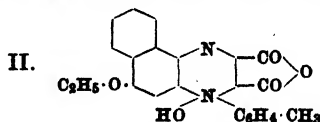
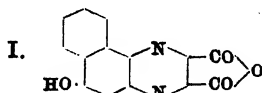
4-Oxy-3,4-dibenzoyl- $\Delta^1$ -1,2,5-oxdiazolin  $C_{16}H_{12}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} - \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$

4,5-Diacetoxy-3,4-dibenzoyl- $\Delta^1$ -1,2,5-oxdiazolin  $C_{20}H_{16}O_7N_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} - \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  . Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, BASTET, R. 31 [1912], 207. — B. Bei 6-stdg. Erhitzen von Dibenzoylfuroxan (S. 684) mit 6 Tln. Acetanhydrid auf 110–120° (HOLLEMAN, B. 21, 2839). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (H.).

d) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-22}O_4N_2$ .

7-Oxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid  $C_{14}H_6O_4N_2$ , Formel I.

Anhydrid des 7-Äthoxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-hydroxy-p-tolylats-(1)  $C_{23}H_{18}O_6N_2$ , Formel II. — Chlorid  $C_{23}H_{17}O_4N_2 \cdot Cl$ . B. Beim Erwärmen von

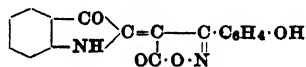


4-Amino-3-p-toluidino-naphthol-(1)-äthyläther mit dioxyweinsäurem Natrium und Essigsäure und Fällen mit Salzsäure (WITT, HELMOLT, B. 27, 2356). Gelbe Blättchen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Chlorid des 7-Äthoxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-[hydroxy-p-tolylats]-(1) (Bd. XXV, S. 202).

e) Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-24}O_4N_2$ .

Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{17}H_{10}O_4N_2$ .

1. 3-[2-Oxy-phenyl]-4-[3-oxo-indolinylden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-(2-oxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel.



[Indol-(2)]-[3-(2-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo  $C_{18}H_{12}O_4N_2$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C=C-C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 3-[2-Methoxy-phenyl]-

isoxazolon-(5) (S. 292) mit Isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (WAHL, C. r. 148, 353; A. ch. [8] 17, 369). — Granatrote bis braune, kupferglänzende Krystalle (aus Eisessig).

2. 3-[3-Oxy-phenyl]-4-[3-oxo-indolinylden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-(3-oxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{10}O_4N_2$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C=C-C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

[Indol-(2)]-[3-(3-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo  $C_{18}H_{12}O_4N_2$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C=C-C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 3-[3-Methoxy-phenyl]-

isoxazolon-(5) (S. 292) mit Isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (WAHL, C. r. 148, 353; A. ch. [8] 17, 369). — Braune, goldglänzende Nadeln (aus Eisessig).

3. 3-[4-Oxy-phenyl]-4-[3-oxo-indolinylden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-(4-oxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{10}O_4N_2$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C=C-C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

[Indol-(2)]-[3-(4-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo  $C_{18}H_{12}O_4N_2$  =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C=C-C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 3-[4-Methoxy-phenyl]-

isoxazolon-(5) (S. 292) mit Isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (WAHL, C. r. 148, 353; A. ch. [8] 17, 370). — Granatrote bis braune, kupferglänzende Krystalle (aus Eisessig).

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.

### 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**3.4-Bis-[4-oxy-benzoyl]-1.2.5-oxdiazol**, **3.4-Bis-[4-oxy-benzoyl]-furan**  $C_{18}H_{10}O_5N_2 =$   $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$

**3.4-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-furan-oxyd**, **Dianisoylfuroxan**  $C_{18}H_{14}O_6N_2 =$   $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3^1$  . B. Beim Eintragen von p-Acetyl-anisol

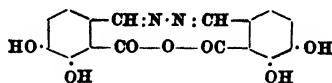
in ein schwach erwärmtes Gemisch aus 10 Tln. konz. Salpetersäure und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, B. 23, 1202; HOLLEMAN, R. 10, 215). Entsteht auch beim Erwärmen von (nicht beschriebenem) Isonitrosoacetylanisol mit konz. Salpetersäure (H., R. 10, 218). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (H., R. 10, 216), 139° (G., E., M.). — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure  $\alpha,\beta$ -Dianisoyl-äthan (H., R. 10, 216). Liefert mit Kalilauge Anissäure (G., E., M.). Löst sich bei gelindem Erwärmen in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt Anissäure aus (H., R. 10, 216). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° 3-Anisoyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid (S. 703) (BÖSEKEN, R. 16, 341; vgl. B., VAN LENNEP, R. 31 [1912], 198; PONZIO, CERRINA, G. 58 [1928], 26, 35). Beim Erwärmen mit Anilin und Äther erhält man Anisanilid und 4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-anil (S. 292) (H., R. 10, 218; 11, 265). Analog reagiert Phenylhydrazin unter Bildung von 4-Nitroso-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(3)-phenylhydrazon (S. 293) (B., R. 16, 328; vgl. QVIST, C. 1929 I, 892).

**3.4-Bis-[4-äthoxy-benzoyl]-furan-oxyd**, **Bis-[4-äthoxy-benzoyl]-furoxan**  $C_{20}H_{18}O_6N_2 =$   $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5^1$  . B. Aus p-Acetyl-phenetol

analog der vorhergehenden Verbindung (HOLLEMAN, R. 10, 220). — Krystalle (aus Eisessig). F: 131°. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure in  $\alpha,\beta$ -Bis-[4-äthoxy-benzoyl]-äthan übergeführt.

### 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

**Anhydro-[noropiansäure-azin]**  $C_{18}H_{10}O_7N_2$ ,  
s. nebenstehende Formel.



**Anhydro-[opiansäure-azin]**  $C_{20}H_{12}O_7N_2 =$   $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \cdot N \cdot N \cdot CH \\ CO \cdot O \cdot OC \end{smallmatrix} > C_6H_4 \cdot (O \cdot CH_3)_2$  . B. Neben Opiazon (Bd. XXV, S. 66) bei kurzem Kochen von 3 Tln. Opiansäure (Bd. X, S. 990) mit 2 Tln. Hydrazinsulfat und 2 Tln. kristallisiertem Natriumacetat in Wasser (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, B. 26, 534). — Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). F: 225°. Unlöslich in Alkalilauge.

## IV. Carbonsäuren.

### A. Monocarbonsäuren.

#### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ .

##### 1. Carbonsäuren $C_3H_2O_3N_2$ .

**1. 1.2.3-Oxdiazol-carbonsäure-(4)**  $C_3H_2O_3N_2 =$   $HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \end{smallmatrix} \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ HC \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$

**1.2.3-Thiodiazol-carbonsäure-(4)**  $C_3H_2O_2N_2S =$   $HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ N \end{smallmatrix} \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ HC \cdot S \cdot N \end{smallmatrix}$  . B. Aus 1.2.3-Thiodiazol-dicarbonsäure-(4.5) beim Erhitzen auf 90—100° oder beim Kochen mit Wasser

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

(WOLFF, A. 333, 11). — Prismen (aus Wasser). Beim Erhitzen auf 228° entsteht 1.2.3-Thio-diazol. Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol.

2. **1.2.5-Oxdiazol-carbonsäure-(3), Furazan-carbonsäure-(3)**  $C_4H_2O_3N_2 = HC-CO_2H$ . B. Beim Oxydieren von Furazan-[ $\beta$ -propionsäure]-3 (S. 707) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure bei 85–90° (WOLFF, GANS, B. 24, 1167). — Blätter oder Nadeln (aus Benzol). F: 107°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Chloroform und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Löst sich mit tiefgelber Farbe in Natronlauge unter Bildung von Isonitroso-cyan-essigsäure (Bd. III, S. 774). Beim Kochen mit Wasser entsteht Blausäure. —  $AgC_4H_2O_3N_2$ . Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei schwachem Erwärmen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Verhalten beim Kochen mit Wasser: W., G. —  $Ca(C_4H_2O_3N_2)_2 + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**Furazan-carbonsäure-(3)-oxyd, Furoxancarbonsäure**  $C_4H_2O_4N_2 = HC-CO_2H$  oder  $HC-CO_2H^1$ . B. Beim Versetzen einer wäBr. Suspension von  $O:N \cdot O:N$  oder  $N \cdot O:N \cdot O$  furoxandicarbonsaurem Barium mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung (WIELAND, SEMPER, GÄRLIN, A. 367, 66). — Nadeln (aus Äther). F: 89–91° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Äther und Aceton; die Lösungen sind sehr zersetzlich. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Isonitrosomalon-monohydroxamsäure. Gibt mit Calciumchlorid in Äther ein ziemlich beständiges Produkt von wechselnder Zusammensetzung, das sich aus Essigester umkristallisieren läßt. — Beim Versetzen mit Ferrichlorid entsteht eine orange-gelbe Verbindung.

## 2. Carbonsäuren $C_4H_4O_2N_2$ .

1. **5-Methyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)**  $C_4H_4O_2N_2 = \begin{matrix} HO_2C-C-N \\ | \\ CH_3-C \cdot O \cdot N \end{matrix}$ .

**5-Methyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)-äthylester oder Acetyldiaoessigester, Diazoacetessigester, „Anhydrid des Diazoacetessigesters“, „Acetessigesterdiao-anhydrid“**  $C_6H_4O_2N_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C-N \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$  oder  $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \\ | \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} > \begin{matrix} C-N \\ | \\ N \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \\ | \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} > C:N:N$ .

Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25. — B. Beim Reduzieren von Isonitrosoacetessigester mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Versetzen mit Natriumnitrit unter Kühlung (WOLFF, A. 325, 135; 333, 6 Anm.). — Gelbliches, süßlich riechendes Öl.  $Kp_{76}$ : 102–104° (geringe Zersetzung). Zersetzt sich oberhalb 110° äußerst heftig.  $D_4^{20}$ : 1,1537. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser. Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Kochen mit Wasser erhält man Isobernsteinsäuremonoäthylester; beim Erhitzen über 110° entsteht die gleiche Verbindung neben Isobernsteinsäurediäthylester. Löst sich in kalter konzentrierter Natronlauge und kalter verdünnter Natronlauge unter langsamer Zersetzung; wird durch heiße Natronlauge und heiße Mineralsäuren rasch zersetzt. Liefert beim Schütteln mit Barytwasser Bariumacetat und ein Salz, das beim Ansäuern mit Salzsäure Chloressigsäure, beim Ansäuern mit Schwefelsäure Glykolsäure liefert; außerdem erhält man ein gelbes Bariumsalz einer Säure vom Schmelzpunkt 128° (Zers.). Liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wäBrig-alkoholischer Ammoniumhydrogensulfid-Lösung bei 5–10° 5-Methyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 707). Gibt bei längerem Erwärmen mit wäBrig-alkoholischer Ammoniumacetat-Lösung unter zeitweisem Zufügen von Ammoniak auf dem Wasserbad 5 (bzw. 4)-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) bzw. 5)-äthylester (Bd. XXVI, S. 281). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad entstehen 1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Bd. XXVI, S. 284) und 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 328).

**5-Methyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)**  $C_4H_4O_2N_2S = \begin{matrix} HO_2C-C-N \\ | \\ CH_3-C \cdot S \cdot N \end{matrix}$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters (S. 707) mit warmer 20%iger Natronlauge (WOLFF, A. 333, 6). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 74–75°, wasserfrei bei 113°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in ca.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

20 Tln. Wasser von 20°. — Beim Erhitzen auf 160° entsteht 5-Methyl-1.2.3-thiodiazol (S. 564). Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat 1.2.3-Thiodiazol-dicarbonssäure-(4.5). Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Mineralsäuren; beim Kochen mit Natronlauge tritt langsame Zersetzung ein. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferri-chlorid einen roten Niederschlag.

Äthylester  $C_6H_5O_2N_2S = CH_3 \cdot C_2N_2S(CO_2 \cdot C_2H_5)$ . B. Beim Behandeln von Diazoacet-essigester in wäßrig-alkoholischer Ammoniumhydrosulfid-Lösung mit Schwefelwasserstoff bei 5–10° (WOLFF, A. 333, 6). — Nadeln oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 35°.

2. 4-Methyl-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-Methyl-furazan-carbon-säure-(3)  $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ \parallel \quad \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei vorsichtigem Oxydieren von 3.4-Di-methyl-furazan (S. 564) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (WOLFF, B. 28, 71). — Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 39°, wasserfrei bei 74° (W.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Äther und heißem Benzol, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff; ist mit Wasserdampf flüchtig (W.). — Gibt bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge Brenztraubensäure-oxim (ERBSTEIN, Ar. 236, 152). —  $AgC_4H_3O_2N_2$ . Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (W.). — Calciumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (W.).

4-Methyl-furazan-carbonsäure-(3)-oxyd, Methylfuroxancarbonsäure  $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ \parallel \quad \parallel \\ O : N \cdot O \cdot N \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ \parallel \quad \parallel \\ N \cdot O \cdot N : O \end{array}$ . B. Aus  $\alpha, \beta$ -Diisonitroso-buttersäure beim Oxydieren mit Kaliumferricyanid oder besser beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) bei 0° (ANGELL, B. 26, 594; G. 23 I, 439). Aus dem Silbersalz der  $\alpha, \beta$ -Diisonitroso-buttersäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,3) (JOWITSCHITSCH, B. 28, 2679). Entsteht neben 4-Nitro-3-methyl-isoxazolon-(5) beim Erhitzen des Silbersalzes des 4-Isonitroso-3-methyl-isoxazolons-(5) (S. 254) mit Salpetersäure (D: 1,2) (J.). Beim Oxydieren von Methyl-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (S. 761) (A., B. 26, 594; G. 23 I, 437) oder Methyl-[2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (S. 765) (A., BARLOTTI, G. 23 II, 499; vgl. A., B. 26, 593; G. 23 I, 437) mit Kaliumpermanganat in siedender alkalischer Lösung. — Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus feuchtem Äther), monoklin (NÉGER, G. 23 II, 33), F: 62° (A., B. 26, 594; G. 23 I, 438); benzolhaltige Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 47°; schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 92° (A., B. 26, 594; G. 23 I, 438). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Wasser, schwerer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petrol-äther (A.). —  $AgC_4H_3O_2N_2$ . Blättchen (aus Wasser). Verpufft heftig oberhalb 100° (J.).

Methylfuroxancarbonsäure-äthylester  $C_6H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot C_2O_2N_2(CO_2 \cdot C_2H_5)$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha, \beta$ -Diisonitroso-buttersäure-äthylester mit Salpetersäure (D: 1,2) (JOWITSCHITSCH, B. 28, 2681). — Öl. Kp: 240–242°.

4-Methyl-furazan-carbonsäure-(3)-amid  $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot NH_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$ . B.

Beim Erhitzen von  $\alpha, \beta$ -Diisonitroso-buttersäure-amid mit Ammoniak im Rohr (ERBSTEIN, Ar. 236, 151). — Nadeln (aus Wasser). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser. — Bei kurzem Kochen mit Natronlauge entsteht 4-Methyl-furazan-carbonsäure-(3).

3.  $\beta$ -[1.2.5-Oxdiazolyl-(3)]-propionsäure, Furazan-[ $\beta$ -propionsäure]-(3)

$C_6H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \parallel \quad \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Behandeln von  $\gamma, \delta$ -Diisonitroso-n-valerian-

säure mit konz. Schwefelsäure zunächst bei höchstens 70°, dann auf dem Wasserbad (WOLFF, A. 260, 101). — Blättchen (aus Wasser). F: 86° (W.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (W.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure bei 85–90° Furazan-carbonsäure-(3) (S. 706) (W., GANS, B. 24, 1167). Beim Behandeln mit Natron-lauge oder Ammoniak bei Zimmertemperatur oder beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung entsteht  $\gamma$ -Isonitroso- $\gamma$ -cyan-buttersäure (W.). Beim Erwärmen mit wäßr. Hydroxyl-amin-Lösung auf 50–60° erhält man Pentanoxim-(2)-amidoxim-(1)-säure-(5) (W.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid [Furazan- $\beta$ -propionsäure]-anhydrid (S. 708) (W.). —  $AgC_6H_5O_2N_2$ .

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

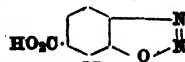


Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (W.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schmilzt bei  $100^\circ$ , zersetzt sich oberhalb  $110^\circ$  (W.). Leicht löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 = [\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2\text{O}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Chloroform). F:  $87^\circ$  (WOLFF, A. 260, 105). Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit Wasser Furazan- $[\beta\text{-propionsäure}]$ -(3).

## 2. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_3\text{N}_2$ .

1. [Benzo-1.2.3-oxdiazol]-carbonsäure-(6)  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ ,  
s. nebenstehende Formel.



[Benzo-1.2.3-thiodiazol]-carbonsäure-(6)  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix} \text{N}$ . B.

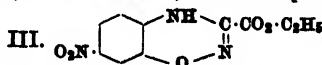
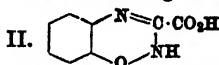
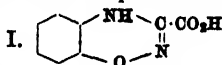
Man erhitzt 2-Oxy-6-cyan-benzthiazol (S. 343) mit Kaliumhydroxyd auf  $220\text{--}230^\circ$ , löst die Schmelze in Wasser und versetzt mit Natriumnitrit und Salzsäure; die Säure wird über den Methylester (s. u.) isoliert (JACOBSON, KWAYSSER, A. 277, 254). — Nadelchen (aus Wasser). F:  $138\text{--}139^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin; löslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

Methylester  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)$ . B. Beim Sättigen einer Lösung von [Benzo-1.2.3-thiodiazol]-carbonsäure-(6) in Methanol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und Erwärmen auf dem Wasserbad (JACOBSON, KWAYSSER, A. 277, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $150\text{--}151^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Beim Erhitzen über  $360^\circ$  entsteht eine Verbindung, die sich mit carminroter Farbe in konz. Schwefelsäure löst.

## 2. Carbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ .

1. [Benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ , Formel I bezw. II.

7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)-äthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$ , Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, A. 400 [1913],



302. — B. Beim Behandeln von Oxalsäure-äthylester-anilidoxim (Bd. XII, S. 287) mit Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure (JOWITSCHITSCH, B. 30, 2429; 35, 156). — Orangefelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F:  $181,5^\circ$  (S., L.). Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Äther 0,2 Tle., 100 Tle. Alkohol 0,15 Tle.; 100 Tle. siedender Alkohol lösen 2,1 Tle.; fast unlöslich in Wasser (J., B. 35, 157). Löslich in Alkalien mit violetter Farbe (J., B. 30, 2429; 39, 3824). — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Alkalilauge 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (S. 569); beim Kochen mit etwas mehr als 6 Mol Alkalilauge entsteht [4-Nitro-2-oxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 391) (J., B. 39, 3824). —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$ . Rot (J., B. 31, 3036).

2. 5- $\alpha$ -Pyrrol-isoaxazol-carbonsäure-(3)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2 =$   
 $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \end{smallmatrix} \text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$

Zur Konstitution vgl. ANGELL, B. 23, 2158; SALVATORI, G. 21 II, 290; BÜLOW, NOTTBOHM, B. 36, 2695. — B. Man erwärmt [Pyrrolyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in essigsaurer Lösung und verseift den entstandenen Äthylester (s. u.) durch Erwärmen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (A., B. 23, 1796). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $179^\circ$  (Zers.) (A.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (A.). — Gibt mit Salpetersäure eine grüne, mit Chromschwefelsäure eine rote Färbung (A.).

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F:  $123\text{--}124^\circ$  (ANGELL, B. 23, 1796). — Gibt mit konz. Salpetersäure eine grüne Färbung.

3. 5 (bezw. 3) -  $\alpha$  - Furyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2 =$   
 $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \end{smallmatrix} \text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$  bezw.  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \end{smallmatrix} \text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-5- $\alpha$ -thienyl-pyrazol-carbonsäure-(8)  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} =$   
 $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \end{smallmatrix} \text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$

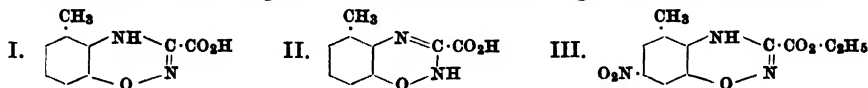
B. Man kocht äquimolekulare Mengen [ $\alpha$ -Thienoyl]-

brenztraubensäure-äthylester (Bd. XVIII, S. 468) und Phenylhydrazin in Eisessig und verseift den entstandenen Äthylester (s. u.) durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SALVATORI, *G.* 21 II, 273, 275). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Triklin (NÆGRI, *G.* 21 II, 276; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 578). F: 195° (S.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 1-Phenyl-5- $\alpha$ -thienyl-pyrazol (S. 571) (S.). —  $\text{AgC}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Weißer Niederschlag (S.).

Äthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{SC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (NÆGRI, *G.* 21 II, 274; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 578). F: 81° (SALVATORI, *G.* 21 II, 273). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (S.).

### 3. 5-Methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3) $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ , Formel I bzw. II.

7-Nitro-5-methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)-äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ , Formel III, bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, *A.*



400 [1913], 328. — B. Beim Behandeln von Oxalsäure-äthylester-[o-toluidid-oxim] (Bd. XII, S. 798) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (JOWITSCHITSCH, *B.* 39, 3828). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (Zers.) (J.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Wasser und Säuren; löslich in Alkalilauge mit violetter Farbe (J.). — Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als 2 Mol 0,1 n-Alkalilauge 7-Nitro-5-methyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (S. 572); beim Behandeln mit mehr als 6 Mol Alkalilauge entsteht [4-Nitro-6-oxy-2-methyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 590) (J.).

## 3. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{O}_3\text{N}_2$ .

### 1. Carbonsäuren $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2$ .

#### 1. 5-Phenyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4) $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{O} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{---}$

5-Phenyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)-äthylester oder Benzoyldiazooessigester, Diazobenzoylessigester, „Anhydrid des Diazobenzoylessigesters“, „Benzoylessigesterdiazooanhydrid“  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{O} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{---}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{O} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{---}$  bzw.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{O} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{---}$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{N} \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

— B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Amino-benzoylessigsäure-äthylester mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei 5° (WOLFF, HALL, *B.* 36, 3614). — Gelbliches Öl. D<sup>20</sup>: 1,2138; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (W., H.). — Liefert beim Behandeln mit kalter Natronlauge Benzoesäure und Diazooessigester (W., H.). Beim Erwärmen mit Natronlauge oder Salzsäure wird Stickstoff entwickelt (W., H.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch aus Benzoylessigesterdiazooanhydrid und Ammoniumhydrosulfid in verd. Alkohol entsteht 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)-äthylester (s. u.) (W., *A.* 333, 4). Beim Erwärmen mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man 1-Ureido-5-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Bd. XXVI, S. 293) (W., H.).

#### 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4) $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{S} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{---}$ B. Man

leitet Schwefelwasserstoff in ein Gemisch aus Benzoylessigesterdiazooanhydrid (s. o.) und Ammoniumhydrosulfid in verd. Alkohol ein und verseift den entstandenen Äthylester (s. u.) durch Erwärmen mit Natronlauge (WOLFF, *A.* 333, 4). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 157° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Färbt sich am Licht gelb, später rot. Liefert beim Erhitzen auf 160–170° 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol.

Äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{S}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 42° (WOLFF, *A.* 333, 4). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Färbt sich am Licht gelb bis rot.

2. **3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)**  $C_9H_7O_2N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ HO_2C-C-O-N \end{array}$

B. Beim Verseifen von 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (s. u.) durch Erwärmen mit verd. Kalilauge (Wurm, B. 22, 3133). — Nadeln (aus Äther). F: 98°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Ligroin. —  $KC_9H_7O_2N_3$ . Nadeln. —  $Cu(C_9H_7O_2N_3)_2$ . Hell blaugrüner Niederschlag. —  $AgC_9H_7O_2N_3$ . Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Wird am Licht schwarz. —  $Ca(C_9H_7O_2N_3)_2 + H_2O$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $HO \cdot PbC_9H_7O_2N_3$ . Weißes Pulver.

Methylester  $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C_2ON_3(CO_2 \cdot CH_3)$ . B. Man erwärmt das Silbersalz der 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5) mit Methyljodid unter Druck auf 100° (Wurm, B. 22, 3135). — Blättchen (aus Methanol). F: 38°. Kp: 216°. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Äthylester  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C_2ON_3(CO_2 \cdot C_2H_5)$ . B. Beim Erhitzen von Benzoesäure-amidoxim mit Oxalsäure-äthylester-chlorid (Wurm, B. 22, 3132). Beim Erhitzen von O-Äthoxalyl-benzamidoxim (Bd. IX, S. 308) auf 118° (W.). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Chloroform). F: 51°. Kp: 260°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Ligroin und Benzol, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzylester  $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C_2ON_3(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$ . B. Beim Erhitzen des Silbersalzes der 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5) mit Benzylchlorid im Rohr auf 200° (Wurm, B. 22, 3136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Siedet oberhalb 300° unter starker Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol und Äther, löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Chloroform und Wasser.

Chlorid  $C_9H_7O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot C_2ON_3(COCl)$ . B. Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz der 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5) (Wurm, B. 22, 3137). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 153—155°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol.

Amid  $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C_2ON_3(CO \cdot NH_2)$ . B. Beim Erhitzen von 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-äthylester mit alkoh. Ammoniak auf 100° (Wurm, B. 22, 3137). Durch Einw. von Ammoniumcarbonat auf 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-chlorid (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

3. **4-Phenyl-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-Phenyl-furazan-carbonsäure-(3)**  $C_9H_7O_2N_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{array} \cdot CO_2H$ . B. Man kocht 5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-

isoxazolin mit Soda-Lösung bis zur Entfärbung und trägt das Reaktionsgemisch langsam unter Kühlung in starke Schwefelsäure ein (Nussberger, B. 25, 2163). — Tafeln (aus Äther). F: 110°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol; löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonaten.

Methylester  $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C_2ON_3(CO_2 \cdot CH_3)$ . B. Aus dem Silbersalz der 4-Phenyl-furazan-carbonsäure-(3) und Methyljodid (Nussberger, B. 25, 2164). — F: 35°.

2. Carbonsäuren  $C_{10}H_9O_2N_3$ .

1. **5-Methyl-3-[3-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-benzamidoxim-carbonsäure-(3)**  $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Isophthalsäure-mono-amidoxim mit Essigsäureanhydrid (Müller, B. 19, 1496). — Kristallpulver. F: 217°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform.

2. **5-Methyl-3-[4-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-benzamidoxim-carbonsäure-(4)**  $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Bei 1-stdg. Kochen von Terephthalsäuremonoamidoxim mit Essigsäureanhydrid (Müller, B. 19, 1492). — Kristalle (aus Benzol). F: 218°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform.

3. **β-[3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propiensäure**  $C_{11}H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoesäure-amidoxim und Bernsteinsäureanhydrid auf etwas über 100° (Schulz, B. 18, 2459). —

Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser, ziemlich leicht in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in konz. Schwefelsäure. —  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2$ . Blaigrünes Pulver. —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . Weißes Krystallpulver. —  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. —  $\text{HO}\cdot\text{PbC}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . Körniger Niederschlag.

**Äthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{ON}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$ . B. Aus  $\beta$ -[3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder aus ihrem Silbersalz durch Einw. von Äthyljodid (SCHULZ, B. 18, 2462). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: 255° (teilweise Zersetzung).

**Amid**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{ON}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -[3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure mit Phosphorpentachlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Ammoniumcarbonat (SCHULZ, B. 18, 2462). Bei längerem Erhitzen von  $\beta$ -[3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure-Äthylester mit alkoh. Ammoniak auf 200° (SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°.

#### 4. Carbonsäuren $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ .

1.  $\beta$ -[3-Benzyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 =$   
 $\text{N}-\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N}$  von Phenyllessigsäureamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (KNUDSEN, B. 18, 2483). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 59–60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. —  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2$ . Blaugrün. —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ . Weiß.

2.  $\beta$ -[3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 =$   
 $\text{N}-\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Schmelzen von p-Toluylsäureamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid (SCHUBART, B. 22, 2434). — Nadeln (aus Wasser). F: 138,5°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol.

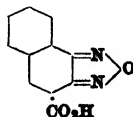
5.  $\beta$ -[3-(2.4-Dimethyl-phenyl)-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 =$   
 $\text{N}-\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ . B. Beim Zusammenschmelzen von 2.4-Dimethyl-benzoesäureamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid (OFFENHEIMER, B. 22, 2446). — Nadeln. F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Wasser.

#### 4. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_3\text{N}_2$ .

$\beta$ -[3-Styryl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 =$   
 $\text{N}-\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N}$  Zimtsäureamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (WOLFF, B. 19, 1511). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und heißem Wasser, schwer in Ligroin; leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. —  $\text{AgC}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ . Weißes Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

#### 5. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}_3\text{N}_2$ .

[Naphtho-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-carbonsäure-(3')<sup>1)</sup>,  
 [Naphtho-1'2':3.4-furazan]-carbonsäure-(3')<sup>1)</sup>  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen einer Lösung von 4-Nitroso-3-oxynaphthoesäure-(2) in Alkohol mit Hydroxylamin-hydrochlorid und einigen Tropfen Salzsäure (v. KOSTANECKI, B. 26, 2899). — Nadeln (aus Alkohol). F: 294°. Sublimiert unzersetzt. Löslich in warmer verdünnter Kalilauge. — Beim Kochen mit überschüssiger Alkalilauge oder mit 50%iger Schwefelsäure entsteht [Naphtho-1'2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)] (S. 578).



<sup>1)</sup> Zur Stellsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

6. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ .1. Carbonsäuren  $C_{15}H_{10}O_3N_2$ .

1. 3-Phenyl-5-[2-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol  $C_{15}H_{10}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$
 B. Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Benzamidoxim (SCHULZ, B. 18, 2463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. —  $\text{Cu}(C_{15}H_{10}O_3N_2)_2$ . Blaugrüner Niederschlag. —  $\text{AgC}_{15}H_{10}O_3N_2$ . Weißes Krystallpulver. —  $\text{Ca}(C_{15}H_{10}O_3N_2)_2$  (bei 100°). Krystallinisch. —  $\text{Ba}(C_{15}H_{10}O_3N_2)_2 + 4H_2O$ . Nadeln oder Blättchen. Verwittert an der Luft. —  $\text{HO}\cdot\text{PbC}_{15}H_{10}O_3N_2$ . Körniger Niederschlag.

Äthylester  $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C_2ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$ . B. Aus 3-Phenyl-5-[2-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder aus dem entsprechenden Silber Salz durch Einw. von Äthyljodid im Rohr bei 100° (SCHULZ, B. 18, 2466). — Schwach riechendes, gelbes Öl. Zersetzt sich bei ca. 166°.

Amid  $C_{17}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C_2ON_2(C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)$ . B. Bei längerem Erhitzen des Äthylesters des 3-Phenyl-5-[2-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazols mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200° (SCHULZ, B. 18, 2467). — Nadeln. F: 160°.

2. 5-Phenyl-3-[3-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-benzamidoxim-carbonsäure-(3)  $C_{15}H_{10}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von Isophthalsäure-mono-amidoxim mit Benzoylchlorid (MÜLLER, B. 19, 1497). — Krystallpulver. F: 218°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol und Wasser.

2. 5-Phenyl-3-[4-carboxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-phenacetamidoxim-carbonsäure-(4)  $C_{16}H_{12}O_3N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$

5-Phenyl-3-[4-cyan-benzyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-4-cyan-phenacetamidoxim  $C_{16}H_{11}ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{array}$$
 B. Entsteht in geringer Menge bei 6-stdg. Erhitzen des Benzozats des p-Cyan-phenacetamidoxims mit Wasser (ROSENTHAL, B. 22, 2984). — F: 105°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol.

7. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_3N_2$ .

Derivat einer Trimethyl-[cumarono-chinoxalin]-carbonsäure  $C_{18}H_{14}O_3N_2$ .

Chlor-trimethyl-[cumarono-chinoxalin]-carbonsäure-äthylester  $C_{20}H_{17}O_3N_2Cl =$   

$$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{CH}(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5) \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}\cdot\text{CH}_3$$
 B. Aus „Chlordimethylisocumarilsäure-äthyläther-o-chinon“ (Bd. XVIII, S. 474) und 3,4-Diamino-toluol in Alkohol bei 0° (GRABBE, LEVY, A. 283, 264). — Rotviolette Nadeln (aus Benzol). F: 162°.

8. Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_3N_2$ .

3-Phenyl-5-[8-carboxy-naphthyl-(1)]-Δ<sup>1</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin  $C_{20}H_{12}O_3N_2 =$   

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \parallel \\ \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{O}$$
 B. Aus 3-Phenacyl-naphthalid (Bd. XVII, S. 543) und Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZINK, M. 22, 322). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonaten und konz. Salzsäure mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

## B. Dicarbonsäuren.

### 1. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-4} O_5 N_2$ .

1. „Oxazomalonsäure“  $C_4 H_2 O_5 N_2 = O \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C(CO_2 H)_2 (?)$  s. Bd. II, S. 580.

2. 4<sup>2</sup>-1.2.5-Oxdiazolin-dicarbonsäure-(3.4)  $C_4 H_4 O_5 N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C = C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HN \cdot O \cdot NH \end{smallmatrix}$ .

2.5-Dioxy-1.2.5-oxdiazolin-dicarbonsäure-(3.4)-monoamid  $C_4 H_4 O_5 N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C = C \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \quad | \\ HO \cdot N \cdot O \cdot N \cdot OH \end{smallmatrix}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. II, S. 226.

### 2. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_5 N_2$ .

Dicarbonsäuren  $C_4 H_2 O_5 N_2$ .

1. 1.2.3-Oxdiazol-dicarbonsäure-(4.5)  $C_4 H_2 O_5 N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C - N \\ | \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$ .

1.2.3-Thiodiazol-dicarbonsäure-(4.5)  $C_4 H_2 O_4 N_2 S = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C - N \\ | \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot S \cdot N \end{smallmatrix}$ . B. Durch Oxydation des Kaliumsalzes der 5-Methyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4) mit überschüssigem Permanganat in siedendem Wasser (WOLFF, A. 333, 8). Aus Oxaleessigester durch Einw. von salpetriger Säure, Reduktion der Isonitrosoverbindung mit Zink und Schwefelsäure, Diazotieren der Aminoverbindung, Behandeln der erhaltenen Diazoverbindung (vgl. Ergw. Bd. III/IV, S. 288) mit Ammoniumhydrosulfid und Schwefelwasserstoff in Alkohol und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge (W., A. 333, 10). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus konz. Salzsäure). Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 98° unter Gasentwicklung, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 227°; die wasserfreie Substanz schmilzt unscharf oberhalb 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Geht beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in 1.2.3-Thiodiazol-carbonsäure-(4) über. — Saures Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

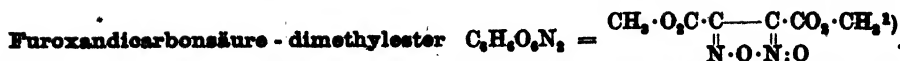
2. 1.2.5-Oxdiazol-dicarbonsäure-(3.4), Furazan-dicarbonsäure-(3.4)  $C_4 H_2 O_5 N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C - C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix}$ . B. Durch Oxydation von 4-Methyl-furazan-carbon-

säure-(3) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (WOLFF, B. 28, 72). — Etwas hygroskopische Prismen oder Tafeln (aus Äther + Benzol). F: 178° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Äther, schwer in Benzol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Oximino-cyan-essigsäure (Bd. III, S. 774). —  $Ag_2 C_4 O_5 N_2$ . Nadeln (aus Wasser). Explodiert beim Erhitzen. — Calciumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

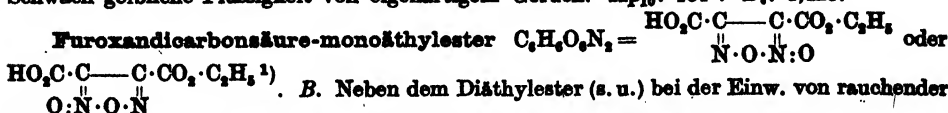
Furazan-dicarbonsäure-(3.4)-oxyd, Furoxandicarbonsäure  $C_4 H_2 O_6 N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C - C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \cdot O \end{smallmatrix}$ . B. Beim Schütteln des Diäthylesters (S. 714) mit kaltem Barytwasser

erhält man das neutrale Bariumsalz (WIELAND, SEMPER, GMELIN, A. 367, 62). — Beim Erwärmen des neutralen Bariumsalzes mit Wasser entstehen Oximinomalon-monohydroxamsäure (Bd. III, S. 776), Blausäure und Kohlensäure (W., S., G.). Beim Erwärmen einer wäßr. Suspension des neutralen Bariumsalzes mit Anilinhydrochlorid erhält man Oximinomalon-säure-mono-anilidoxim (Bd. XII, S. 530) (W., G., B. 41, 3514). —  $Ag_2 C_4 H_2 O_6 N_2$ . Hellgelb, sehr explosiv (W., S., G.). Zersetzt sich in ammoniakalischer Lösung allmählich. —  $Ba(C_4 H_2 O_6 N_2)_2$ . Zersetzliche Blätter. Hygroskopisch. In Wasser leichter löslich als das nachfolgende Salz (W., S., G.). —  $BaC_4 O_6 N_2$ . Hygroskopische Nadeln. Explodiert beim Erhitzen, in vollständig trockenem Zustand auch bei schwachem Reiben (W., S., G.). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung und Entwicklung von Blausäure.

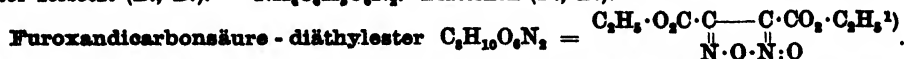
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.



Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* 132, 1570; *Bl.* [3] 27, 1165). — *B.* Durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf Acetessigsäure-methylester, O-Butyryl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 372) oder α-Butyryl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 756) (B., B., *C. r.* 132, 1570; *Bl.* [3] 27, 1165, 1166, 1167). — Schwach gelbliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch.  $Kp_{10}$ : 151°.  $D_4^{20}$ : 1,429.



*B.* Neben dem Diäthylester (s. u.) bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Acetessigester, O-Butyryl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 374) oder α-Butyryl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 756) (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1165). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf den Diäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (WIELAND, SEMPER, GMELIN, A. 367, 73). — Blättchen (aus Äther + Petroläther).  $F$ : 103,5° (B., B.), 103° (W., S., G.). — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck den Diäthylester und freie Furoxandicarbonsäure, die sich unter Bildung gasförmiger Produkte weiter zersetzt (B., B.). —  $NH_4C_5H_8O_4N_2$ . Blättchen (B., B.).



Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (CRAMER, *B.* 25, 718; BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1165). — *B.* Beim Behandeln von Chloroximinoessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 556) mit Soda-Lösung in der Kälte (WIELAND, *B.* 40, 1675; WIE., SEMPER, GMELIN, A. 367, 61). Aus Nitrooximinoessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 558) bei längerem Aufbewahren, beim Erwärmen auf 70–75° (JOWITSCHITSCH, *B.* 28, 1217; A. 347, 240; vgl. WIE., S., G., A. 367, 61) oder bei der Chlorierung in wässriger oder ätherischer Lösung (J., B. 29, 786). Neben überwiegenden Mengen Dinitroessigsäure-äthylester bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Malonsäure-monoäthylester unterhalb 30° (BOU., WAHL, *C. r.* 136, 159). Aus Oximinoessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 602) durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure (Cz., *B.* 25, 717) und bei der Einw. von Stickstoffsesquioxid  $N_2O_3$  und von Stickstofftetroxyd  $N_2O_4$ , namentlich bei nachfolgender Destillation der Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck (BOU., WAHL, *Bl.* [3] 31, 679, 680). Aus Acetessigester durch Einw. von Stickoxyden (WIE., BLOCH, *B.* 37, 1530), von rauchender Salpetersäure (PRÖPPER, A. 222, 48; BOU., BONGERT, *C. r.* 132, 1570; *Bl.* [3] 27, 1165), von Salpetersäure ( $D$ : 1,4) und etwas Natriumnitrit (JOWITSCHITSCH, *B.* 28, 2684), von Salpetersäure ( $D$ : 1,52) in Gegenwart von Phosphorperoxyd (OSTER, A. 243, 153) oder von absol. Salpetersäure in Acetanhydrid bei 32–34° (BOU., WAHL, *Bl.* [3] 31, 851). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Stickoxyden (BOU., WAHL, *Bl.* [3] 33, 476) oder von Salpetersäure (J., B. 28, 1216, 2684) auf Isonitrosoacetessigester (Bd. III, S. 744). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine äther. Lösung des Dioximinobernsteinsäure-diäthylesters vom Schmelzpunkt 162° (Bd. III, S. 833) (BECKE, *B.* 30, 155). Aus dem Dioximinobernsteinsäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 196° (Bd. III, S. 834) beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei 30–40° (WAHL, *C. r.* 142, 58; *Bl.* [4] 3, 28). Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf Diacetessigsäure-äthylester (BOU., BON., *C. r.* 132, 1570), auf O-Butyryl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 374) und auf α-Butyryl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 756) (BOU., BON., *Bl.* [3] 27, 1164, 1166). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Acetondicarbonsäure-diäthylester (ULPIANI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] 13 II, 334; *G.* 35 II, 4). Bei der Destillation von Furoxandicarbonsäure-monoäthylester unter vermindertem Druck (BOU., BON., *Bl.* [3] 27, 1168).

Farbloses Öl (WIELAND, *B.* 40, 1675).  $Kp_{10}$ : 159° (BECKE, *B.* 30, 155), 161° (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* 132, 1570);  $Kp_{11}$ : 164° (W., SEMPER, GMELIN, A. 367, 61);  $Kp_{12}$ : 170–171° (BOU., BON., *Bl.* [3] 27, 1165).  $D_4^{20}$ : 1,296 (BOU., BON.). Mit Wasserdampf flüchtig (ULPIANI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] 13 II, 334; *G.* 35 II, 5). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (PRÖPPER, A. 222, 50). — Gibt beim Chlorieren in kalter wässriger Lösung eine blaue Nitrosoverbindung, die sich nach einiger Zeit in Chloroximinoessigsäure-äthylester umwandelt (W., S., G., A. 367, 62). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Oxalsäure, Äthylchlorid und Hydroxylamin gespalten (PRÖPPER, A. 222, 59). Geht bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Furoxandicarbonsäure-monoäthylester über (W., S., G., A. 367, 73; vgl. JOWITSCHITSCH, A. 347, 241). Wird durch Alkalilaugen unter Bildung von Kohlendioxyd, Blausäure und Ammoniak zersetzt (W., S., G., A. 367, 54). Gibt in wässr. Lösung mit 1 Mol. Bariumhydroxyd Furoxandicarbonsäure,

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

mit 3 Mol Bariumhydroxyd Oximinomalon-monohydroxamsäure (Bd. III, S. 776) (W., S., G., A. 367, 64, 68). Liefert bei der Einw. von Ammoniak in wäßriger oder ätherischer Lösung Furoxandicarbonsäure-diamid (s. u.), 5-Oxo-4-oximino-3-amino-isoxazolin (S. 285) und Urethan (W., G., A. 367, 82, 90). Gibt in äther. Lösung mit Dimethylamin N,N-Dimethylurethan (Bd. IV, S. 73) und das Dimethylaminsalz des 3-Dimethylamino-5-oxo-4-oximino-isoxazolins (S. 432); reagiert analog mit Diäthylamin und Piperidin (Bou., Bon., C. r. 133, 103; Bl. [3] 27, 1172; vgl. W., G., A. 367, 84). Liefert mit Phenylhydrazin in der Kälte 5-Oxo-4-oximino-3-phenylhydrazono-isoxazolidin (S. 285) (W., G., A. 367, 97). — Verursacht auf der Haut starkes Jucken und Ekzeme (Bou., Bon., Bl. [3] 27, 1165; W., S., G., A. 367, 61).

**Furoxandicarbonsäure-diisobutylester**  $C_{15}H_{18}O_6N_2 =$   
 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Einleiten von Stickoxyden  
 $\begin{array}{c} N \cdot O \cdot N \cdot O \\ | \quad | \\ N \quad O \end{array}$   
 in Oximinocessigsäure-isobutylester (Bd. III, S. 602) und nachfolgenden Kochen des Reaktionsgemisches mit Isobutylalkohol (BOUVEAULT, WAHL, Bl. [3] 31, 681). — Gelbliches Öl.  $Kp_{15}$ : 180–185°. D: 1,166. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit Ammoniak das Diamid (s. u.).

**Furazan-dicarbonsäure-(3,4)-dianilid**  $C_{18}H_{12}O_6N_4 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von Furoxandicarbonsäure-  
 $\begin{array}{c} N \cdot O \cdot N \\ | \quad | \\ N \quad O \end{array}$   
 dianilid (s. u.) mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff-Eisessig (DIMROTH, DIENSTBACH, B. 41, 4075). — Krystallisiert aus starkem Alkohol in Nadeln, die rasch in Würfel übergehen. Schmelzpunkt beider Formen: 119°. Leicht löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Isonitrosocyanessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 529).

**Furoxandicarbonsäure-diamid**  $C_8H_8O_4N_4 =$   
 $H_2N \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch  
 $\begin{array}{c} N \cdot O \cdot N \cdot O \\ | \quad | \\ N \quad O \end{array}$   
 Einw. von konz. Schwefelsäure auf Nitromalonsäurediamid (ULPIANI, FERRETTI, G. 32 I, 210; vgl. U., G. 35 II, 9; WIELAND, GMELIN, A. 367, 80) und auf das Ammoniumsalz der Fulminursäure (Bd. II, S. 598) (STEINER, B. 9, 783; vgl. U.; WIE., G.). Durch Einw. von Ammoniak auf die Ester der Furoxandicarbonsäure (BOUVEAULT, BONGERT, C. r. 132, 1570; Bl. [3] 27, 1166; Bou., WAHL, Bl. [3] 31, 681; U., BERNARDINI, R. A. L. [5] 13 II, 335; G. 35 II, 6; WIE., G., A. 367, 87). — Prismen (aus Wasser oder aus verd. Ameisensäure), Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Schmilzt im Capillarröhrchen bei 224° (Zers.) (WIE., B. 40, 1675), auf erhitztem Quecksilber bei 250° (Zers.) (WAHL, C. r. 143, 58; Bl. [4] 3, 29), bei 253° (Zers.) (Bou., Bon.; WIE., G., A. 367, 88 Anm.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (Bou., Bon.). — Gibt beim Schütteln mit Barytwasser bei 30–40° Oximinomalon-monohydroxamsäure (Bd. III, S. 776) (WIE., G., A. 367, 88). Liefert beim Kochen mit konz. Ammoniak Fulminursäure, Isfulminursäure (S. 718) und 4-Aminofurazan-carbonsäure-(3)-amid(?) (S. 718) (U., G. 35 II, 12).

**Furoxandicarbonsäure-dianilid**  $C_{18}H_{12}O_6N_4 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ .  
 $\begin{array}{c} N \cdot O \cdot N \cdot O \\ | \quad | \\ N \quad O \end{array}$   
 Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (DIMROTH, TAUB, B. 39, 3918). — B. Aus Oxanilhydroximsäurechlorid (Bd. XII, S. 287) durch Kochen mit Natriumacetat-Lösung (DIM., T.) oder durch Einw. von Ammoniak in wasserfreiem Äther (DIM., DIENSTBACH, B. 41, 4080). Aus 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-[carbonsäure-(2)-anilid]-3-(bzw. 2,3)-oxyd (Bd. XXV, S. 252) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° oder mit äther. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, in geringer Menge auch beim Behandeln mit verd. Natronlauge (DIM., DIE., B. 41, 4081, 4082). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-isonitroso-1,2,3-triazolon-(5) (Bd. XXVI, S. 222) mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DIM., T.). — Prismen (aus Alkohol). F: 187° (DIM., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff-Eisessig Furazan-dicarbonsäure-(3,4)-dianilid (DIM., DIE.).

### 3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5N_2$ .

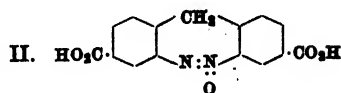
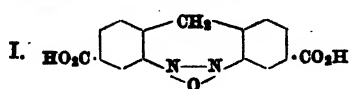
**3-[3-Carboxy-phenyl]-1,2,4-oxdiazol-[\beta-propionsäure]-(5)**  $C_{11}H_{10}O_6N_2 =$   
 $N \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Verschmelzen von Isophthalsäure-mono-  
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot O \cdot N \\ | \quad | \\ N \quad O \end{array}$   
 amidoxim (Bd. IX, S. 837) mit Bernsteinsäureanhydrid (G. MÜLLER, B. 19, 1497). — Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 563, 563.



4. Dicarbonsäuren  $C_n H_{2n-20} O_5 N_2$ .

2,2'-Azoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')  $C_{15} H_{10} O_5 N_2$ , Formel I bzw. II, s. Bd. XXV, S. 177.



## C. Oxy-carbonsäuren.

## 1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren  $C_n H_{2n-4} O_4 N_2$ .

1. 4-Oxy-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)  $C_5 H_4 O_4 N_2 = \begin{matrix} HO-C & - & C-CO_2H \\ | & & | \\ N & \cdot O & \cdot N \end{matrix}$  ist desmotrop mit 1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3), S. 718.

2. Oxy-carbonsäuren  $C_6 H_4 O_4 N_2$ .

1. 4-Oxy- $\Delta^{2,5}$ -1.2.6-oxdiazin-carbonsäure-(3)  $C_6 H_4 O_4 N_2 = HO-C < \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ CH = N \end{matrix} > O$ .

2. Äthyl-4-äthoxy- $\Delta^{2,5}$ -1.2.6-oxdiazin-carbonsäure-(3)  $C_8 H_{12} O_4 N_2 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C < \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot N(C_2 H_5) \\ CH = N \end{matrix} > O$  (?). B. Entsteht neben 6-Äthyl-4-äthoxy- $\Delta^{2,4}$ -1.2.6-oxdiazin (S. 902) bei der Destillation von 6-Äthyl-4-äthoxy- $\Delta^{2,4}$ -1.2.6-oxdiazin-dicarbonsäure-(3,5) (S. 717) im Vakuum; man trennt die beiden Verbindungen durch Wasserdampfdestillation (HENRY, FRECHMANN, B. 26, 1006). — Nadeln (aus Wasser). F: 109°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ist zum größten Teil unzersetzt destillierbar. — Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht 6-Äthyl-4-äthoxy- $\Delta^{2,4}$ -1.2.6-oxdiazin.

2. [4-Oxy-1.2.5-oxdiazolyl-(3)]-essigsäure, 4-Oxy-furazan-essigsäure-(3)  $C_6 H_4 O_4 N_2 = \begin{matrix} HO-C & - & C \cdot CH_3 \cdot CO_2H \\ | & & | \\ N & \cdot O & \cdot N \end{matrix}$  ist desmotrop mit 1.2.5-Oxdiazolon-(4)-essigsäure-(3), S. 719.

b) Oxy-carbonsäuren  $C_n H_{2n-12} O_4 N_2$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{11} H_{10} O_4 N_2$ .

1. 3-[2-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[ $\beta$ -propionsäure]-(5)  $C_{11} H_{10} O_4 N_2 = \begin{matrix} N & - & C \cdot C_6 H_4 \cdot OH \\ | & & | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C & \cdot O & \cdot N \end{matrix}$ . B. Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von 2-Oxy-benzamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (MILLER, B. 22, 2800). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 116–117°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol.

2. 3-[3-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[ $\beta$ -propionsäure]-(5)  $C_{11} H_{10} O_4 N_2 = \begin{matrix} N & - & C \cdot C_6 H_4 \cdot OH \\ | & & | \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C & \cdot O & \cdot N \end{matrix}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 3-Oxy-benzamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid auf 115° (CLEMM, B. 24, 832). — Nadeln (aus Äther), Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Löslich in heißem Wasser, Chloroform, Benzol und in Äther, unlöslich in Ligroin. — Silbersalz. Krystalle. Löslich in überschüssigem Ammoniak.

3. 3-[4-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5)  $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$$
 . B. Beim Erhitzen von je 1 Mol 4-Oxy-benzamidoxim  
 und Bernsteinsäureanhydrid auf 115° (KRONE, B. 24, 840). — F: 176°. Leicht löslich in  
 Alkohol, Wasser und Äther, schwerer in Benzol, schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Chloro-  
 form. — Silbersalz. Krystalle. Leicht löslich in überschüssigem Ammoniak.

3-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5)  $C_{12}H_{12}O_4N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
 . B. Beim Zusammenschmelzen von je 1 Mol Anis-  
 amidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (MILLER, B. 22, 2796). — Bläugelbe Nadeln (aus verd.  
 Alkohol). — F: 140–141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in  
 Benzol, sehr schwer in Ligroin.

2. 3-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5)  

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
 . B. Beim Erhitzen von 6-Oxy-  
 $C_{12}H_{12}O_4N_2 =$   $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$   
 3-methyl-benzamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid auf 115° (GOLDBECK, B. 24, 3666).  
 — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem  
 Wasser, schwerer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette  
 Färbung. — Silbersalz. Krystalle. Leicht löslich in überschüssigem Ammoniak.

## 2. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

4-Oxy-Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin-dicarbon-säure-(3.5)  $C_6H_4O_6N_2 =$   

$$\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})=\text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \end{array} > \text{O}$$
 ist desmotrop mit 4-Oxo-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbon-  
 säure-(3.5), S. 721.

6-Äthyl-4-äthoxy-Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin-dicarbon-säure-(3.5)  $C_8H_{12}O_6N_2 =$   

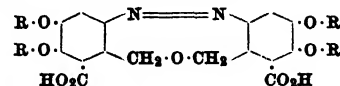
$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})=\text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} > \text{O}$$
 . B. Der Diäthylester entsteht aus dem Silbersalz des  
 4-Oxo-6-äthyl-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbon-säure-(3.5)-diäthylesters und Äthyljodid  
 (HENRY, v. PECHMANN, B. 26, 1005). — Tafeln (aus Wasser). F: 186,5°. — Zerfällt bei der  
 Destillation in 2-Äthyl-4-äthoxy-Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin-carbonsäure-(3) (S. 716), 6-Äthyl-  
 4-äthoxy-Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin (S. 602) und Kohlendioxyd.

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_6N_2 =$   $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)=\text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} > \text{O}$  . B. Siehe bei  
 der Säure (HENRY, v. PECHMANN, B. 26, 1005). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°. Leicht  
 löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

6-Äthyl-4-benzoyloxy-Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin-dicarbon-säure-(3.5)-diäthylester  
 $C_{18}H_{20}O_7N_2 =$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)=\text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} > \text{O}$  . B. Beim Behandeln von 4-Oxo-  
 6-äthyl-Δ<sup>2</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbon-säure-(3.5)-diäthylester mit Benzoylchlorid und  
 Natronlauge (HENRY, v. PECHMANN, B. 26, 1005). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69°.  
 Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

## 3. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

6.6'-Azo-3.4.3'.4'-tetraoxy-dibenzyläther-  
 dicarbon-säure-(2.2')  $C_{16}H_{12}O_9N_2$ , s. nebenstehende  
 Formel (R = H).



6.6'-Azo-3.4.3'.4'-tetramethoxy-dibenzyläther-dicarbon-säure-(2.2')  $C_{20}H_{20}O_9N_2$ ,  
 s. nebenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). B. Beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung  
 von Nitroscopiansäure (Bd. X, S. 996) mit Zinkstaub (KLEEMANN, B. 20, 879). — Schmilzt  
 unter Zersetzung gegen 245°. Löslich in Alkalilauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit  
 purpurroter Farbe. — Ag<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser).

Diäthylester  $C_{24}H_{32}O_{10}N_2 =$   $C_{12}H_{16}O_5N_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Erwärmen des Silber-  
 salzes der Säure mit Äthyljodid in Alkohol (KLEEMANN, B. 20, 879). — Gelbe Nadeln. F: 101°.  
 Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

## D. Oxo-carbonsäuren.

## 1. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_3H_2O_4N_2$ .

1. 4-Oxo-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3), 1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3) bzw. 4-Oxy-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)  $C_3H_2O_4N_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad | \\ \text{HN} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  B.

Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Oximino-cyan-acethydroxamsäure (Bd. III, S. 776) mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (NEF, A. 280, 325). Beim Kochen des Natriumsalzes der 4-Oxy-furazan-essigsäure-(3) (S. 716) mit Permanganat in Wasser (HANTZSCH, URBACH, B. 28, 764). — Prismen (aus Wasser). F: 175° (H., U.). — Das Kaliumsalz gibt mit Ferriehlorid eine gelbe Färbung, die beim Kochen mit Kalilauge unter Ringepression in Rot übergeht (H., U.). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 195° (H., U.). —  $\text{KC}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (N.). — Kupfersalz. Hellblaue Krystalle (H., U.). — Silbersalz. Explodiert heftig beim Erhitzen (H., U.). —  $\text{BaC}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$ . Sehr schwer löslich. Zersetzt sich oberhalb 200° unter Aufschäumen (H., U.).

1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)-amid bzw. 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-amid, Isoufulminursäure  $C_3H_2O_4N_2 = \text{C}_3\text{HO}_2\text{N}_2(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ . Zur Konstitution vgl. NEF, A. 280, 327; ULPANI, G. 42 I [1912], 503; WIELAND, BAUMANN, A. 392 [1912], 196. — B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Chlorformaldoxim (Bd. II, S. 91) in Äther mit einem großen Überschuß von wäßr. Ammoniak (N., A. 280, 323; vgl. EHRENBURG, J. pr. [2] 30, 54). Aus Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure (Bd. III, S. 776) durch Behandeln mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Wasser (N., A. 280, 323, 324). Neben Fulminursäure (Bd. II, S. 598) und 4-Imino-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3)-amid(?) (s. u.) beim Kochen von Furoxandicarbonsäure-diamid (S. 715) mit konz. Ammoniak (ULPANI, G. 35 II, 17). Bei längerem Aufbewahren von trockener Metafulminursäure (S. 254) (SCHOLVIEN, J. pr. [2] 32, 474). Beim Kochen von 4-Imino-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3)-amid(?) (s. u.) mit Barytwasser (U., G. 35 II, 10, 18). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 196° (SCH.). F: 195–196° (U., G. 35 II, 18), 202° (Zers.) (W., B., A. 392 [1912], 210). Löst sich bei 10° in 32 Tln. Wasser und bei 15° in 15,2 Tln. 95%ig. Alkohol (SCH.). —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E.; SCH.). —  $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$ . Nadeln (aus Wasser). Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (E.; SCH.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (E.; SCH.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2)_2$ . Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (E.; SCH.).

4-Imino-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3)-amid (?) bzw. 4-Amino-furazan-carbonsäure-(3)-amid (?)  $C_3H_4O_4N_4 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{HN} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  (?) bzw.

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  (?). B. Beim Kochen von Furoxandicarbonsäure-diamid mit konz. Ammoniak (ULPANI, G. 35 II, 14). — Prismen (aus Wasser). F: 175°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Sehr beständig gegen Mineralsäuren. Liefert beim Kochen mit Alkalilauge Isoufulminursäure und Ammoniak.

1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)-amidin bzw. 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-amidin  $C_3H_4O_4N_4 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{C} : (\text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{HN} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C} : (\text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$

Zur Konstitution vgl. NEF, A. 280, 327; WIELAND, BAUMANN, A. 392 [1912], 198; vgl. dagegen ULPANI, G. 42 I [1912], 510. — B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Chlorformaldoxim (Bd. II, S. 91) in Äther mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak (N., A. 280, 323; vgl. EHRENBURG, J. pr. [2] 30, 48). Aus Oximino-cyan-acethydroxamsäure (Bd. III, S. 776) und überschüssigem Ammoniak, neben anderen Produkten (N., A. 280, 323). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen (E.). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser; leicht löslich in Natronlauge (E.). — Scheint sich

bei längerem Kochen mit Wasser zu zersetzen (E.). Bei längerem Kochen mit Natronlauge tritt Ammoniak-Entwicklung ein (E.). —  $2C_2H_4O_2N_2 + CuO + 2NH_3$ . Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (E.). —  $2C_2H_4O_2N_2 + AgNO_3$ . Nadeln. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (E.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. —  $C_2H_4O_2N_2 + AgNO_3$ . Prismen. Verpufft beim Erhitzen (E.).

2. **5-Oxo-1.3.4-oxdiazolin-carbonsäure-(2), 1.3.4-Oxdiazolon-(5)-carbonsäure-(2)**  $C_2H_4O_4N_2 =$   $\begin{array}{c} HN-N \\ | \quad | \\ OC-O-C-CO_2H \end{array}$

4-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N-N \begin{array}{c} | \quad | \\ OC-O-C-CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Aus Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid und Phosgen (FREUND, THILO, B. 24, 4199). — Säulen (aus Alkohol). F: 87°.

4-p-Tolyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{12}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N-N \begin{array}{c} | \quad | \\ OC-O-C-CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Oxalsäure-äthylester-p-tolylhydrazid mit Phosgen in Benzol auf 100° (FREUND, THILO, B. 24, 4198). — Säulen (aus Alkohol). F: 83°. Sehr leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2. [4-Oxo-1.2.5-oxdiazoliny]-(3)]-essigsäure, 1.2.5-Oxdiazolon-(4)-essigsäure-(3) bzw. [4-Oxy-1.2.5-oxdiazoly]-(3)]-essigsäure, 4-Oxy-furazan-essigsäure-(3)  $C_4H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} OC-C-CH_3 \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HN \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.

$\begin{array}{c} HO-C-C-CH_3 \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Beim Kochen des Ammoniumsalzes des 5-Oxo-isoxazolin-carbonsäure-(3)-hydroxylamids (S. 331) mit überschüssiger Alkalilauge (HANTZSCH, URBAHN, B. 28, 762). — Prismen und Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 158°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, kaum in Chloroform und Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen sehr heftig. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3) (S. 718). Einw. von konz. Salpetersäure bewirkt langsame, aber vollständige Zersetzung. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° bilden sich Essigsäure und Blausäure. — Gibt mit Ferrichlorid eine gelbe Färbung. —  $(NH_4)_2C_4H_4O_4N_2$ . Prismen. F: 174° (Zers.). —  $Ag_2C_4H_4O_4N_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen. —  $CaC_4H_4O_4N_2 + H_2O$ . Prismen. Schwer löslich in Wasser. Explodiert beim Erhitzen.

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ .

2-Oxo-4-methyl-6- $\alpha$ -furyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)  $C_{16}H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \diagdown \\ \diagdown CH(C_4H_5O) \diagup \end{array} \begin{array}{c} NH \\ | \\ NH \end{array} \cdot CO$ . B. Beim Kochen von Furfural mit Acetessigsäureester und Harnstoff in Alkohol (BIGINELLI, G. 23 I, 389; B. 24, 1319, 2967). — Prismen oder Schuppen (aus Alkohol). Triklin (BARTALINI, G. 23 I, 390; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 832). F: 208–209° (Bl.).

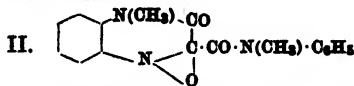
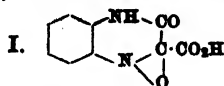
## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_4N_2$ .

1. **6-Oxo-2- $\alpha$ -furyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2- $\alpha$ -Furyl-pyrimidin-(6)-carbonsäure-(4)** bzw. **6-Oxy-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)**  $C_9H_6O_4N_2 = HC \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} \begin{array}{c} N \\ | \\ NH \end{array} \cdot C \cdot C_4H_5O$  bzw.  $HC \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H) \diagdown \\ \diagdown C(OH) \diagup \end{array} \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} \cdot C \cdot C_4H_5O$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Neben N-[Äthoxalyl-acetyl]-furfurenylamidin bei längerer Einw. von Oxalessigsäurediäthylester auf Brenzschleimsäure-amidin (Bd. XVIII, S. 279) in Natronlauge (PINNER, B. 25, 1420). Beim Erhitzen von N-[Äthoxalyl-acetyl]-furfurenyl-

amidin (Bd. XVIII, S. 279) mit Natronlauge (P.). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt oberhalb 300° unter völliger Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, kaltem Eisessig und Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Schleimiger Niederschlag.

2. 3-Oxo-3,4-dihydro-chinoxalin-carbonsäure-(2)-1,2-oxyd, Chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)-1,2-oxyd  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ , Formel I.



4-Methyl-chinoxalon-(3)-[carbonsäure-(2)-methylanilid]-1,2-oxyd  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , Formel II, s. Bd. XXV, S. 229.

2. [6-Oxo-2- $\alpha$ -furyl-dihydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 2- $\alpha$ -Furyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) bezw. [6-Oxy-2- $\alpha$ -furyl-pyrimidyl-(4)]-essigsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  bezw.

$\text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) \quad \quad \quad \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  bezw. weitere desmotrope Form.

Äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ . B. Aus Acetondicarbonsäureester und Furfurenylamidin (Bd. XVIII, S. 279) in verd. Alkohol (PINNER, B. 28, 482). — Rötliche Nadeln. F: 164°. Leicht löslich in Alkohol.

#### d) Oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_4\text{N}_2$ .

1. Oxo-carbonsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} - \text{O} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  oder

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array}$  bezw. desmotrope Formen. B. Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit 1n-Natronlauge (WOLF, B. 31, 2112). — Schwer löslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln; leicht löslich in sehr verd. Alkalilauge. — Die alkal. Lösung entfärbt Permanganat sofort.

Äthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ . B. Bei der Einw. von Chlorfumarsäureester auf Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) in Natrium-äthylat-Lösung auf dem Wasserbad, neben etwas 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxdiazol (WOLF, B. 31, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. —  $\text{AgC}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . F: ca. 94°.

Methylderivat des Äthylesters  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . B. Bei längerem Erhitzen des Silber-salzes der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid in Alkohol auf 100° (WOLF, B. 31, 2111). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104°.

2. Oxo-carbonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} - \text{O} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  oder

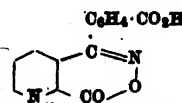
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array}$  bezw. desmotrope Formen.

Äthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2(\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ . B. Beim Erwärmen von Phenyläthylenamidoxim (Bd. IX, S. 446) mit Chlorfumarsäureester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (WOLF, B. 31, 2112). — F: 158°.

#### e) Oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_4\text{N}_2$ .

6-Oxo-3-[4-carboxy-phenyl]-[pyridino-3',2':4,5-(1,2-oxazin)]<sup>1)</sup>

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 3-[4-Carboxy-benzoyl]-picolinsäure mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumhydroxyd in verd. Alkohol (FULDA, M. 21, 986). — Krystalle. F: 300° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Äther, Petrol-äther und Benzol.

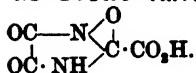


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

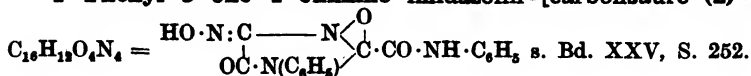
## 2. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_5 N_2$ .

4.5-Dioxo-imidazolin-carbonsäure-(2)-2.3-oxyd  $C_4 H_4 O_5 N_2 =$

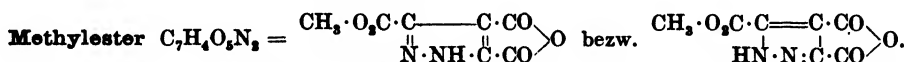
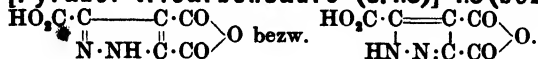


1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-[carbonsäure-(2)-anilid]-2.3-oxyd



### b) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-10} O_5 N_2$ .

[Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)]-4.5 (bezw. 3.4)-anhydrid  $C_6 H_4 O_5 N_2 =$



B. Beim Erhitzen von Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester (Bd. XXV, S. 183) auf 220° und nachfolgenden Destillieren unter 30 mm Druck (BUCHNER, B. 22, 844; B., FRITSCH, A. 273, 225). — Krystalle (aus Äther). F: 70°; Kp<sub>30</sub>: 202° (B.). Leicht löslich in Wasser (B.).

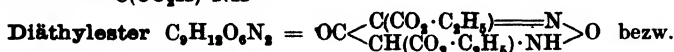
## 3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_6 N_2$ .

4-Oxo-Δ<sup>1</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbon säure-(3.5) bzw. 4-Oxy-

Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin-dicarbon säure-(3.5)  $C_8 H_4 O_6 N_2 = \text{OC} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \text{N} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \end{array} > \text{O}$

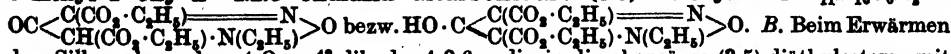
bzw.  $\text{HO} \cdot \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \text{N} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \end{array} > \text{O}.$



$\text{HO} \cdot \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) = \text{N} \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array} > \text{O}.$  B. Beim Stehenlassen von 4-Oxo-1.2.6-oxdiazin-[dicarbon säure-(3.5)-diäthylester]-2-oxyd (S. 722) mit Natriumdisulfid-Lösung (HENRY, v. PECHMANN, B. 26, 1003). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und Benzol, schwer in siedendem Wasser. Löslich in verd. Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen; verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine intensive violette Färbung.

6-Äthyl-4-oxo-Δ<sup>1</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbon säure-(3.5)-diäthylester bzw.

6-Äthyl-4-oxy-Δ<sup>2.4</sup>-1.2.6-oxdiazin-dicarbon säure-(3.5)-diäthylester  $C_{11} H_{14} O_6 N_2 =$



B. Beim Erwärmen des Silbersalzes des 4-Oxo-Δ<sup>1</sup>-dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbon säure-(3.5)-diäthylesters mit Äthyljodid in Äther (HENRY, v. PECHMANN, B. 26, 1004). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 74°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine rote Färbung.

6-Acetyl-4-oxo- $\Delta^2$ -dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester bzw. 6-Acetyl-4-oxo- $\Delta^{2,4}$ -1.2.6-oxdiazin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = OC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} O$  bzw.  $HO \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} O$ .  
*B.* Aus 4-Oxo- $\Delta^2$ -dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester und Essigsäureanhydrid (HENRY, v. FREHMANN, *B.* 26, 1004). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 93°. Sublimierbar. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Chloroform, Benzol, Wasser und Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

### b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6N_2$ .

4-Oxo-1.2.6-oxdiazin-dicarbonssäure-(3.5)  $C_7H_8O_4N_2 = OC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} N O$ .

4-Oxo-1.2.6-oxdiazin-[dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester]-2-oxyd  $C_9H_{10}O_5N_2 = OC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N(O) \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} O$ ). *B.* Beim Behandeln von Acetondicarbonssäurediäthylester (Bd. III, S. 791) mit roter rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (HENRY, v. FREHMANN, *B.* 26, 1001). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 117–118°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure; wird durch Wasser unverändert gefällt. — Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Oxalsäure. Bei der Einw. von Natriumdisulfit-Lösung oder anderen Reduktionsmitteln erhält man 4-Oxo- $\Delta^2$ -dihydro-1.2.6-oxdiazin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester. Gibt beim Behandeln mit sehr verd. Alkalilösungen, Alkalicarbonaten, Ammoniumacetat oder Hydroxylaminhydrochlorid sowie mit organischen Basen, z. B. Anilin oder Pyridin, 4-Oxy-isoxazol-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester (S. 330) und salpetrige Säure.

### c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6N_2$ .

Anhydro-triketosantonsäuredioxim, „Triketosantonsäuredioximanhydrid“

$C_{15}H_{14}O_6N_2 = O \begin{smallmatrix} N \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot CO \\ N \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \end{smallmatrix} O$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von Triketosantonsäure (Bd. X, S. 930)<sup>1)</sup> mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in 80%igem Alkohol (FRANCESCO, *G.* 29 II, 256). — Orangefarbene Masse. Erweicht bei 130°. F: 140° (Zers.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

## 4. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

3.4-Bis-[ $\alpha$ -carboxy-isobutyryl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[ $\alpha$ -carboxy-isobutyryl]-furan  $C_{11}H_{14}O_7N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \\ C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$

3.4-Bis-[ $\alpha$ -carbomethoxy-isobutyryl]-furan-oxyd, Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester]  $C_{14}H_{20}O_8N_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \\ N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PERKIN, *Soc.* 83, 1232). — *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. WIELAND, *A.* 424 [1921], 112, 113.

<sup>2)</sup> Diese von FRANCESCO, *G.* 29 II, 222 für Triketosantonsäuredioximanhydrid angegebene Konstitution ist nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] durch die Untersuchungen von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2368; 1930, 1110; CL., HA., *Soc.* 1930, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv.* 13, 1117; TSCHITSCHIBASIN, SCHTSCHUKINA, *B.* 63, 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* 64, 387, 1796 (vgl. a. WE., ENGEL, *J. pr.* [2] 139, 115; WE., JÄCKH, *J. pr.* [2] 139, 129) über die Konstitution des Santonins unhaltbar geworden.

<sup>3)</sup> Die dieser Verbindung früher gegebene Konstitution ist nach den neueren Untersuchungen über die Konstitution des Santonins (vgl. Anm. 1) unhaltbar geworden.

<sup>4)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.

acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 695) mit Salpetersäure (D: 1,4), neben anderen Produkten (P., Soc. 83, 1232). — Prismen (aus Alkohol). F: 65°. Zersetzt sich oberhalb 150°.  $D_{20}^{25}$ : 1,2586;  $D_{20}^{25}$ : 1,2544;  $D_{20}^{25}$ : 1,2506; Dichte bei höherer Temperatur: P., Soc. 83, 1234. Magnetisches Drehungsvermögen: P. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und siedender alkoholisch-wäßriger Salzsäure  $\beta,\beta'$ -Dioxo- $\gamma,\gamma'$ -dioximino- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-korksäure-dimethylester (Bd. III, S. 862), eine Verbindung  $C_{14}H_{20}O_8N_2$  (s. u.) und eine Verbindung  $C_{13}H_{16}O_5N_2$  (s. u.) (P., Soc. 83, 1256). Bei der Reduktion mit Zinn und siedendem Eisessig entsteht eine Verbindung  $C_{12}H_{14}O_4N_2$  (s. u.) (P., Soc. 83, 1262). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Dimethylmalonsäure\*, wenig Oxalsäure, Blausäure, Kohlendioxyd und Ammoniumchlorid (P., Soc. 83, 1233). Wird beim Erhitzen mit Alkalilaugen unter Bildung von Dimethylmalonsäure, Isobuttersäure, wenig Blausäure, Kohlendioxyd, Methanol und Ammoniak zersetzt (P., Soc. 83, 1236). Gibt beim Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak Dimethylmalonsäureamid, bei der Einw. von Ammoniak in äther. Lösung Dimethylmalonsäuremethylester-amid (P., Soc. 83, 1241). Beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung erhält man eine Verbindung  $C_9H_{12}O_5N_2$  (s. u.) und Dimethylmalonsäuremonomethylester (P., Soc. 83, 1237). Gibt bei der Einw. von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol die Verbindung  $C_9H_{15}O_6N_5$  (s. u.) (P., Soc. 83, 1255). Beim Behandeln mit Anilin in Benzol in der Kälte erhält man eine Verbindung  $C_{20}H_{24}O_6N_4$  (s. u.) und Dimethylmalonsäure-methylester-anilid; beim Kochen mit Anilin in Benzol entsteht daneben eine Verbindung  $C_{14}H_{17}O_5N_3$  (S. 724) (P., Soc. 83, 1242, 1243 Anm., 1245). Reagiert analog mit 4-Chlor-anilin (P., Soc. 83, 1246). Gibt bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol und Eisessig Dimethylmalonsäure-methylester-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 273) und die Verbindung  $C_{14}H_{16}O_6N_4$  (S. 724) (P., Soc. 83, 1249). Reagiert analog mit 4-Brom-phenylhydrazin (P., Soc. 83, 1252).

Verbindung  $C_{14}H_{20}O_8N_2$ , vielleicht  
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot \overset{\text{N} \cdot O \cdot N}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{---} C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Furoxan-

bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure (PERKIN, Soc. 83, 1256, 1260). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 154° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Dimethylmalonsäure. Bildet ein Semicarbazon  $C_{15}H_{23}O_9N_5$  [Krystalle; F: 170—172°; schwer löslich in kaltem Alkohol].

Verbindung  $C_{13}H_{16}O_5N_2$ . B. Beim Kochen von Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure (PERKIN, Soc. 83, 1256, 1258). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilaugen bei gewöhnlicher Temperatur eine Säure  $C_{12}H_{14}O_5N_2$  (s. u.), beim Erwärmen Dimethylmalonsäure, wenig Blausäure, Methanol und Ammoniak. Bildet ein Oxim  $C_{13}H_{17}O_6N_3$  vom Schmelzpunkt 136° und ein Semicarbazon  $C_{14}H_{19}O_6N_5$  [Krystalle; F: ca. 230°]. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol + Eisessig eine Verbindung vom Schmelzpunkt 270°, mit 4-Brom-phenylhydrazin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 196°.

Säure  $C_{12}H_{14}O_5N_2$ . B. Aus der Verbindung  $C_{13}H_{16}O_5N_2$  durch Verseifung mit verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, Soc. 83, 1259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. —  $Ba(C_{12}H_{13}O_5N_2)_2$ . Krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Verbindung  $C_{12}H_{14}O_4N_2$ . B. Bei der Reduktion von Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] mit Zinn und siedendem Eisessig (PERKIN, Soc. 83, 1262). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 270—275° (Zers.). Sehr schwer löslich in Methanol. In der Kälte unlöslich in verd. Ammoniak und Soda-Lösung; löslich in verd. Alkalilaugen.

Verbindung  $C_8H_{12}O_5N_2$ . B. Beim Behandeln von Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] mit Natriumäthylat-Lösung, neben Dimethylmalonsäuremonomethylester (PERKIN, Soc. 83, 1237). — Krystalle (aus Toluol). F: 142—143°. — Liefert beim Umkrystallisieren aus Äther und Benzol eine Verbindung  $C_8H_{10}O_5N_2$  [Prismen; F: 169°; schwer löslich in Toluol, leicht in Alkohol und Äther]. Bei der Einw. von Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht eine Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4N_4$  (S. 724).

Verbindung  $C_9H_{15}O_6N_5$ . B. Aus Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester], Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol (PERKIN, Soc. 83, 1255). — Krystalle. F: ca. 170° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

\* Verbindung  $C_{20}H_{24}O_6N_4$ . B. Aus Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] und Anilin in Benzol in der Kälte, neben Dimethylmalonsäure-methylester-anilid (PERKIN, Soc. 83, 1242). — Krystalle. F: ca. 108—110° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Benzol oder bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Kälte unter Abspaltung von Anilin eine Verbindung  $C_{14}H_{17}O_6N_3$  (S. 724).



Verbindung  $C_{14}H_{17}O_5N_2$ . *B.* Beim Kochen von Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] mit Anilin in Benzol (PERKIN, *Soc.* 83, 1243 Anm., 1244). Aus der vorangehenden Verbindung  $C_{20}H_{25}O_5N_4$  beim Kochen mit Benzol oder bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Kälte (P.). — Nadeln (aus Benzol). F: 137—140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Kühlung wenig Isobuttersäure und eine Säure  $C_8H_9O_5N_2$  [rote Krystalle; F: 155° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in siedendem Wasser, schwer in Äther;  $AgC_8H_9O_5N_2$ ; orangefarbene Krystalle, explodiert beim Erhitzen] (P., *Soc.* 83, 1248). —  $C_{14}H_{17}O_5N_2 + HCl$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (P., *Soc.* 83, 1244).

Verbindung  $C_{20}H_{25}O_5N_4Cl_2$ . *B.* Aus Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] und 4-Chlor-anilin in Benzol in der Kälte, neben Dimethylmalonsäuremethylester-[4-chlor-anilid] (PERKIN, *Soc.* 83, 1246). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 117—120°. — Geht beim Kochen mit Benzol oder bei Einw. von kalter verdünnter Salzsäure in die Verbindung  $C_{14}H_{17}O_5N_2Cl$  (s. u.) über.

Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl$ . *B.* Beim Erhitzen von Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] mit 4-Chlor-anilin (PERKIN, *Soc.* 83, 1246). Aus der Verbindung  $C_{20}H_{25}O_5N_4Cl_2$  beim Kochen mit Benzol oder bei Einw. von kalter verdünnter Salzsäure (P.). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 145° (Zers.) [rote Krystalle]. —  $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl + HCl$ . Krystalle.

Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N_4$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] in Alkohol und Eisessig, neben Dimethylmalonsäuremethylester-phenylhydrazid (PERKIN, *Soc.* 83, 1249). Aus der Verbindung  $C_8H_{11}O_5N_4$  (S. 723) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (P., *Soc.* 83, 1238). — Rote Krystalle. Schmilzt, frisch bereitet, bei 154°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139°. Schwer löslich in Alkohol. — Beim Behandeln mit Natronlauge erhält man eine Säure  $C_{12}H_{13}O_5N_4$  (s. u.).

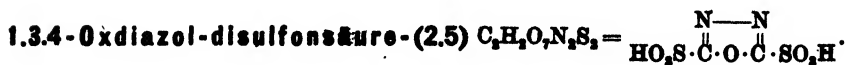
Säure  $C_{12}H_{13}O_5N_4$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N_4$  mit Natronlauge (PERKIN, *Soc.* 83, 1253). — Gelbliche Schuppen (aus Benzol). F: 163—164°. Wird am Licht braungelb. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Ammoniak und Soda-Lösung. — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° einen Methylester  $C_{14}H_{15}O_5N_4$  [Krystalle; F: 88—89°; schwer löslich in kaltem Alkohol]. —  $Ca(C_{12}H_{13}O_5N_4)_2$ . Krystalle. Wird beim Trocknen elektrisch. —  $Ba(C_{12}H_{13}O_5N_4)_2$ . Bläugelber, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N_4Br$ . *B.* Aus Furoxan-bis-[dimethylmalonylsäuremethylester] und 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol und Eisessig, neben Dimethylmalonsäuremethylester-[4-brom-phenylhydrazid] (PERKIN, *Soc.* 83, 1252). — Orangefarbene Krystalle. F: ca. 159° (beim Umkrystallisieren aus Alkohol sinkt der Schmelzpunkt). — Geht beim Behandeln mit Alkalilaugen in eine Säure  $C_{12}H_{13}O_5N_4Br$  (s. u.) über.

Säure  $C_{12}H_{13}O_5N_4Br$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N_4Br$  mit Alkalilaugen (PERKIN, *Soc.* 83, 1255). — Hellgelbe Prismen mit  $1C_6H_5$  (aus Benzol). Gibt bei 100° das Benzol ab und schmilzt dann bei 154°.

## V. Sulfonsäuren.

### A. Disulfonsäuren.

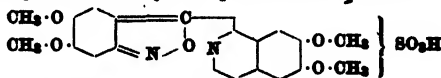


Dikaliumsalz entsteht bei der Oxydation des Dikaliumsalzes des 2.5-Dimercapto-1.3.4-thiodiazols mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte (BUSCH, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 45). — Das Dikaliumsalz gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure das Kaliumsalz der 2-Oxy-1.3.4-thiodiazol-sulfonsäure-(5) (S. 725). —  $K_2C_7O_4N_2S_2$ . Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

## B. Oxy-sulfonsäuren.

**2-Oxy-1.3.4-thiodiazol-sulfonsäure-(5)**  $C_5H_4O_2N_2S_2 =$   $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OH}$  ist desmotrop mit 1.3.4-Thiodiazolon-(2)-sulfonsäure-(5), s. u.

**{5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolinyl-(1)]-β,γ-benzisoxazol}-sulfonsäure-(x)**, {5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolinyl-(1)]-anthranil}-sulfonsäure-(x) („Anthraniopapaverinsulfonsäure“)  $C_{22}H_{22}O_8N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von „Anthraniopapaverin“ (S. 620) mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PACHORA, *B.* 37, 1937). — Nadeln (aus Methanol). *F.* 233°.



## C. Oxo-sulfonsäuren.

**1.3.4-Thiodiazolon-(2)-sulfonsäure-(5) bzw. 2-Oxy-1.3.4-thiodiazol-sulfonsäure-(5)**  $C_5H_4O_2N_2S_2 =$   $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{NH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{CO}$  bzw.  $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OH}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Dikaliumsalzes der 1.3.4-Thiodiazol-disulfonsäure-(2.5) mit konz. Salzsäure (BUSCH, ZIEGGLER, *J. pr.* [2] 60, 46). —  $\text{KC}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ . Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

**3-Methyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2N_2S_2 =$   $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{N} \cdot \text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{CS}$ . *B.* Das Kaliumsalz bildet sich bei der Oxydation des Kaliumsalzes des 3-Methyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) (S. 678) mit Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung (BUSCH, ZIEGGLER, *J. pr.* [2] 60, 54). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser).

**3-Phenyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_9H_7O_2N_2S_2 =$   $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{CS}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) und 2 Mol Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BUSCH, *B.* 27, 2514). —  $\text{KC}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ . Nadeln (aus Wasser). *F.* 268°.

**3-p-Tolyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_9H_7O_2N_2S_2 =$   $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{CS}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation des Kaliumsalzes des 3-p-Tolyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) mit Kaliumpermanganat-Lösung (BUSCH, v. BAUER-BARTENFELD, *J. pr.* [2] 60, 207). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol-Petroläther). —  $\text{KC}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2)_2$ . Blättchen oder Nadeln. Löslich in Wasser.

**3-β-Naphthyl-1.3.4-thiodiazolthion-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_{12}H_9O_2N_2S_2 =$   $\text{HO}_2\text{S} \cdot \overset{\text{N}-\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{CS}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] 60, 215). — Bräunliche Blättchen. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 + 1\frac{1}{2} \text{I}_2\text{O}$ . Fleischfarbene Nadeln.

## VI. Amine.

### A. Monoamine.

#### 1. Monoamine $C_nH_{2n+1}ON_2$ .

**5-Amino-2-methyl-Δ<sup>4</sup>-1.3.4-oxdiazolin**  $C_6H_7ON_2 =$   $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{N}-\text{NH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .

**3-Phenyl-5-anilino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{11}H_{11}N_2S =$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil, S. 622.

2. Monoamine  $C_nH_{2n-1}ON_3$ .1. Amine  $C_2H_3ON_3$ .

5-Anilino-1.2.3-thiodiazol  $C_8H_7N_3S = \begin{array}{c} \text{HC—N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$  ist desmotrop mit 1.2.3-Thiodiazolon-(5)-anil, S. 624.

5-Acetylanilino-1.2.3-thiodiazol  $C_{10}H_9ON_3S = \begin{array}{c} \text{HC—N} \\ | \\ (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Aus 5-Anilino-1.2.3-thiodiazol (S. 624) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. PECHMANN, NOLD, B. 29, 2593). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 162°.

5-Benzoylanilino-1.2.3-thiodiazol  $C_{15}H_{11}ON_3S = \begin{array}{c} \text{HC—N} \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Aus 5-Anilino-1.2.3-thiodiazol (S. 624) beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. PECHMANN, NOLD, B. 29, 2593). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157°. — Bei Einw. von Zinkstaub und Schwefelsäure auf die alkoh. Lösung erhält man Benzanilid. — Wird in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumdichromat violett.

5-Phenylnitrosamino-1.2.3-thiodiazol  $C_8H_9ON_3S = \begin{array}{c} \text{HC—N} \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO}) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Aus 5-Anilino-1.2.3-thiodiazol (S. 624) beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Isoamylnitrit und Salzsäure (v. PECHMANN, NOLD, B. 29, 2593). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.



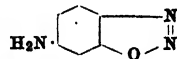
2-Amino-1.3.4-thiodiazol  $C_2H_3N_3S = \begin{array}{c} \text{N—N} \\ | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  ist desmotrop mit 1.3.4-Thiodiazolon-(2)-imid, S. 624.



5-Amino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol  $C_3H_5N_3S = \begin{array}{c} \text{N—N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Methyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-imid, S. 629.

3. Monoamine  $C_nH_{2n-7}ON_3$ .1. Amine  $C_6H_5ON_3$ .

1. 6-Amino-[benzo-1.2.3-oxdiazol]  $C_6H_5ON_3$ , s. nebenstehende Formel.



6-Amino-[benzo-1.2.3-thiodiazol]  $C_6H_5N_3S = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  B. Aus 6-Nitro-[benzo-1.2.3-thiodiazol] in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Einw. von Schwefelwasserstoff (JACOBSON, KWAYSSER, A. 277, 246). — Nadeln (aus Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Mineralsäuren. — Verkohlt beim Erhitzen auf 150–170°. — Gibt bei Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Diazo-Lösung, die mit  $\alpha$ -Naphthol eine dunkelviolette, mit Resorcin eine braunrote Färbung gibt.

6-Dimethylamino-[benzo-1.2.3-thiodiazol]  $C_8H_9N_3S = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  B. Aus dem Zinksalz des 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenols oder besser aus dem Natriumsalz der S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 557) beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (BERNTSEN, A. 251, 30, 31). —

Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 78°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Löslich in Säuren; wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Alkaliläugen wieder ausgeschieden. — Bei Einw. von Zinkstaub in saurer oder ammoniakalischer Lösung erhält man wieder 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Salzsäure. — Chloroaurat. Gelbe Tafeln. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln.

**6-Diäthylamino-[benzo-1.2.3-thiodiazol]**  $C_{10}H_{13}N_3S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > N$ . B.

Aus dem Kaliumsalz der S-[2-Amino-5-diäthylamino-phenyl]-thioschwefelsäure (Bd. XIII, S. 559) beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei +3° bis +5° (BERNTHSEN, A. 251, 56). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Sehr leicht löslich in Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure 2-Amino-5-diäthylamino-thiophenol.

**2. 4'-Amino-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>, 5-Amino-benzofurazan**  $C_6H_5ON_3$ , s. nebenstehende Formel. 

**4'-Amino-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]**  $C_6H_5N_3Se = H_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ Se \end{smallmatrix} > N$ . Se.

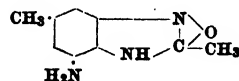
B. Aus salzsaurem 1.2.4-Triamino-benzol beim Behandeln mit der äquivalenten Menge seleniger Säure und überschüssigem Natriumacetat (HINSBERG, B. 22, 2898). — Braunrote Nadelchen. F: 149—150°. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe, leichter in Äther und Benzol. Löst sich in Alkohol mit braunroter Farbe. — Wird bei Einw. von Oxydationsmitteln zersetzt. Beim Behandeln mit Zinnchlorür scheidet sich Selen ab. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach rötlich und färbt sich auf Zusatz von Wasser intensiv rotbraun. — Hydrochlorid. Rotbraune Nadeln.

**2. 5-Amino-2-phenyl-Δ<sup>4</sup>-1.3.4-oxdiazolin**  $C_8H_9ON_3 = H_2N \cdot \begin{smallmatrix} N-NH \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5$ .

**5-Anilino-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{20}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot \begin{smallmatrix} N-N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot S \cdot CH \cdot C_6H_5$ , ist desmotrop mit 2.3-Diphenyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil, S. 640.

**3-Phenyl-5-dibenzylamino-2-[3-nitro-phenyl]-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{28}H_{24}O_2N_4S = N-N \cdot C_6H_5 \cdot (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot \begin{smallmatrix} N-N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot S \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus 1-Phenyl-4.4-dibenzyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 296) und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Salzsäure (BUSCH, RIDDER, B. 30, 855). — Wurde nicht krystallisiert erhalten. Die Lösungen sind gelb bis orange. —  $C_{28}H_{24}O_2N_4S + HCl$ . Blättchen. F: 108°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**3. 7-Amino-2.5-dimethyl-benzimidazol-2.3-oxyd**  $C_9H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel, s. Bd. XXV, S. 325.



#### 4. Monoamine $C_nH_{2n-9}ON_3$ .

**1. Amine  $C_8H_7ON_3$ .**

**1. 5-Amino-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_7ON_3 = H_2N \cdot \begin{smallmatrix} N-C \cdot C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot O \cdot N$ .

**5-p-Toluidino-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_{15}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot \begin{smallmatrix} N-C \cdot C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot O \cdot N$ , ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-p-tolyimid, S. 644.

**5-Anilino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol**  $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot \begin{smallmatrix} N-C \cdot C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot S \cdot N$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-anil, S. 645.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. **3-Amino-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol**  $C_8H_7ON_3 =$   $\begin{array}{c} N-C-NH_2 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(3)-imid, S. 646.

3. **4-Amino-3-phenyl-1.2.5-oxdiazol, 4-Amino-3-phenyl-furasan**  $C_8H_7ON_3 =$   $\begin{array}{c} H_2N-C-C-C_6H_5 \\ | \quad | \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$ .

**4-Amino-3-phenyl-furasan-oxyd**  $C_8H_7O_2N_3 =$   $\begin{array}{c} H_2N-C-C-C_6H_5 \\ | \quad | \\ O:N \cdot O \cdot N \end{array}$ . Vgl. 4-Imino-3-phenyl-1.2.5-oxdiazolin-oxyd, S. 646.

4. **5-Amino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol**  $C_8H_7ON_3 =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ H_2N-C \cdot O \cdot C-C_6H_5 \end{array}$ .

**5-Methylamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_8H_7N_2S =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot C-C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-methyylimid, S. 647.

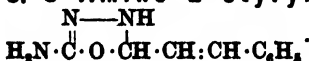
**5-Acetamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol**  $C_{10}H_9ON_2S =$   $\begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot C-C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-acetimid, S. 648.

2. **5-Methyl-3-[2-amino-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, 2-Amino-0.N-äthenylbenzamidoxim**  $C_8H_7ON_3 =$   $\begin{array}{c} N-C-C_6H_4-NH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. Aus 2-Amino-benzamidoxim

(Bd. XIV, S. 322) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130–140° und Kochen des entstandenen Acetylderivats mit Salzsäure (D: 1,12) (PINNOW, SÄMANN, B. 29, 629). — Nadeln (aus Chloroform oder Ligroin). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthylamin [Naphthylamin-(2)]-<1 azo 2>-[0.N-äthenyl-benzamidoxim] (S. 733). —  $C_8H_7ON_3 + HCl$ . F: 178–179° (unkorr.).

**5-Methyl-3-[2-acetamino-phenyl]-1.2.4-oxdiazol**  $C_{11}H_{11}O_2N_3 =$   $\begin{array}{c} N-C-C_6H_4-NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 96° (PINNOW, SÄMANN, B. 29, 629). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Benzol, Chloroform und Essigester.

3. **5-Amino-2-styryl- $\Delta^4$ -1.3.4-oxdiazolin**  $C_{10}H_{11}ON_3 =$

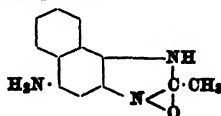


**3-Phenyl-5-anilino-2-styryl-1.3.4-thiodiazolin**  $C_{22}H_{19}N_3S =$

$\begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-2-styryl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil, S. 650.

## 5. Monoamine $C_nH_{2n-13}ON_3$ .

**4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd**  $C_{12}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel, s. Bd. XXV, S. 330.



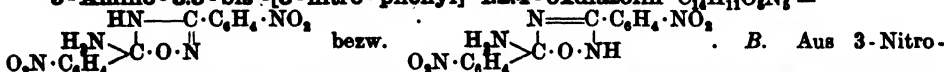
## 6. Monoamine $C_nH_{2n-15}ON_3$ .

1. **Amine**  $C_{14}H_{13}ON_3$ .

1. **5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazolin**  $C_{14}H_{13}ON_3 =$   $\begin{array}{c} HN-C-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C \cdot O \cdot N \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} N=C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C \cdot O \cdot NH \end{array}$ . B. Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) in Äther beim

Schütteln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung oder beim Behandeln mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium in wäsr. Lösung (STIEGLITZ, *B.* 22, 3148, 3149). Bildet sich in geringer Menge aus 2 Mol Benzamidoxim und 1 Mol Natriumnitrit in wäsr. Lösung bei allmählichem Zusatz von Salzsäure (Str.). Entsteht auch aus Benzamidoxim bei Einw. von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (Str.). Das Hydrochlorid erhält man aus Benzamidoxim in Eisessig beim Einleiten von trockenem Chlor (KRÜMMEL, *B.* 28, 2231). Das Hydrobromid entsteht aus Benzamidoxim in Eisessig beim Zufügen von Brom (K., *B.* 28, 2228). — Tafeln (aus Benzol). F: 124—125° (Zers.) (Str.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform (Str.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkalilaugen in Benzamidoxim und Benzonitril (Str.). Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (K.). Ist gegen verd. Säuren und Alkalilaugen in der Kälte beständig (Str.). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen für sich auf 145—150° oder beim Kochen in Alkohol 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxdiazol (Str.); analog verhalten sich Hydrobromid und Perbromid (K.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° erhält man 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxdiazol, Benzamidoxim, Benzoesäure und Ammoniak (Str.). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig oder alkoh. Salzsäure 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxdiazol (Str.). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 100° entsteht 3-Phenyl-1,2,4-thiodiazolthion-(5) (S. 645) (Str.). Das Hydrobromid gibt beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Alkohol ein Perbromid (s. u.) (K.). —  $C_{14}H_{11}ON_3 + HCl$ . Nadeln. F: 144—145° (Str.). Löslich in Wasser (Str.). —  $C_{14}H_{11}ON_3 + HBr$ . F: 132° (K.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (K.). — Perbromid  $C_{14}H_{11}ON_3 + HBr + 2Br$ . Rotes Pulver. F: 132° (K.). —  $2C_{14}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Hellgelber Niederschlag. F: 125,5° (Str.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (Str.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen für sich auf 130—140° (Str.). — Pikrat. Goldgelber Niederschlag. F: 148—149° (Str.). Verpufft beim Erhitzen (Str.).

**5-Amino-3,5-bis-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazolin**  $C_{14}H_{11}O_5N_5 =$



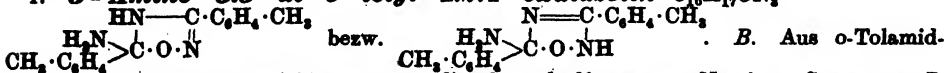
benzamidoxim (Bd. IX, S. 387) beim Behandeln mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium (STIEGLITZ, *B.* 22, 3157). Das Hydrobromid entsteht aus 3-Nitro-benzamidoxim bei Einw. von Brom in Eisessig (KRÜMMEL, *B.* 28, 2230). — Gelbliche Flocken. F: 150—151° (Str.), 151° (K.). 1 Tl. löst sich in 2000 Tln. Alkohol; ist noch schwerer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalilaugen (Str.). — Gibt beim Kochen mit Alkalilaugen 3-Nitro-benzamidoxim, 3-Nitro-benzoesäure, Ammoniak und in geringer Menge 3,5-Bis-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazol (Str.). Liefert beim Lösen in konz. Schwefelsäure, beim Kochen mit Eisessig (Str.) oder beim Erhitzen des Hydrobromids mit Alkohol (K.) 3,5-Bis-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazol (S. 589). —  $C_{14}H_{11}O_5N_5 + HBr$ . Pulver. F: 158° (K.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — Perbromid  $C_{14}H_{11}O_5N_5 + HBr + 2Br$ . Gelbes Pulver. F: 142° (K.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (K.).

**2. 5-Methyl-2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol-2,3-oxyd**  $C_{14}H_{13}ON_3$ , s. nebenstehende Formel, s. Bd. XXV, S. 343.



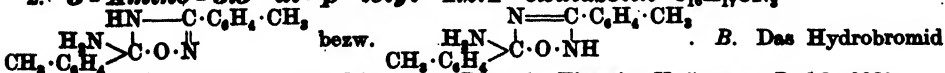
**2. Amine**  $C_{14}H_{17}ON_3$ .

**1. 5-Amino-3,5-di-o-tolyl-1,2,4-oxdiazolin**  $C_{16}H_{17}ON_3 =$



oxim (Bd. IX, S. 467) bei Einw. von p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium (STIEGLITZ, *B.* 22, 3155). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 109—110°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen und Säuren. — Zersetzt sich bei erhöhter Raumtemperatur allmählich, beim Behandeln mit FRIEDLINGScher Lösung rasch in o-Tolamidoxim und o-Tolunitril. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° in o-Tolamidoxim, o-Tolylsäure und o-Tolunitril gespalten.

**2. 5-Amino-3,5-di-p-tolyl-1,2,4-oxdiazolin**  $C_{16}H_{17}ON_3 =$



entsteht aus p-Tolamidoxim bei Einw. von Brom in Eisessig (KRÜMMEL, *B.* 28, 2229). — Kristalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 125°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

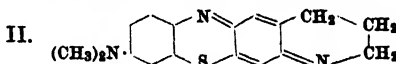
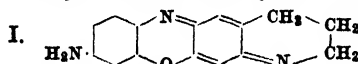
— Liefert beim Kochen mit Alkohol oder Mineralsäuren 3,5-Di-p-tolyl-1,2,4-oxdiazol. —  $C_{16}H_{17}ON_3 + HBr$ . Krystallpulver. F: 178°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. — Perbromid  $C_{16}H_{17}ON_3 + HBr + 2Br$ . Orangegelbes Krystallpulver. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol.

## 7. Monoamine $C_nH_{2n-17}ON_3$ .

**1. 5-Phenyl-3-[3-amino-phenyl]-1,2,4-oxdiazol, 3-Amino-0.N-benzenylbenzamidoxim**  $C_{14}H_{11}ON_3 =$  
$$\begin{array}{c} N-C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$$
 B. Aus 3-Nitro-0.N-benzenylbenzamidoxim (S. 588) beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 100° (SCHÖPFF, B. 18, 2473). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Ist sublimierbar. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Alkalilaugen, sehr schwer löslich in Mineralsäuren, leicht in Essigsäure. — Liefert beim Diazotieren in salzsaurer Lösung das entsprechende Diazoniumchlorid [ziemlich beständige Krystalle, die beim Erhitzen verbrennen], das beim Verkochen in 3-Oxy-0.N-benzenylbenzamidoxim (S. 613) übergeht. —  $C_{14}H_{11}ON_3 + HCl$ . Sehr schwer löslich in heißem Wasser. —  $2C_{14}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Schwer löslich in Alkohol.

**5-Phenyl-3-[3-benzamino-phenyl]-1,2,4-oxdiazol**  $C_{21}H_{15}O_2N_3 =$  
$$\begin{array}{c} N-C_6H_4-NH-CO-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C-O-N \end{array}$$
 B. Aus 5-Phenyl-3-[3-amino-phenyl]-1,2,4-oxdiazol beim Erhitzen mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid (SCHÖPFF, B. 18, 2474). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Alkalilaugen und Säuren.

**2. 7-Amino-3.N<sup>2</sup>-trimethylen-phenoxazim-(2)**  $C_{15}H_{13}ON_3$ , Formel I.  
**7-Dimethylamino-3.N<sup>2</sup>-trimethylen-phenthiazim-(2) (P)**  $C_{17}H_{17}N_3S$ , Formel II. B. Aus Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin (Bd. XX, S. 264) bei der



Reduktion mit Zink und Salzsäure in der Wärme und nachfolgender Oxydation mit Ferrichlorid oder Luft (LELLMANN, BOYE, B. 23, 1379). —  $2C_{17}H_{17}N_3S + ZnCl_2 + H_2O(?)$ . Tiefblaues Krystallpulver. Verblaßt allmählich auf der Faser.

## B. Diamine.

### 1. Diamine $C_nH_{2n}ON_4$ .

Diamine  $C_8H_8ON_4$ .

**1. 3,5-Diamino-1,2,4-oxdiazol**  $C_8H_8ON_4 =$  
$$\begin{array}{c} N-C-NH_2 \\ | \\ H_2N-C-O-N \end{array}$$

**3,5-Bis-methylanilino-1,2,4-thiodiazol**  $C_{16}H_{16}N_4S =$  
$$\begin{array}{c} N-C-N(CH_3)-C_6H_5 \\ | \\ (C_6H_5)(CH_3)N-C-S-N \end{array}$$
 B. Beim Kochen von N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd und Salzsäure (A. W. HOFMANN, GABRIEL, B. 25, 1589). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 94–95°. Löslich in warmer 15%iger Salzsäure. — Beim Reduzieren mit Zink und alkoh. Salzsäure entsteht Methylanilin.

**2. 3,4-Diamino-1,2,5-oxdiazol, 3,4-Diamino-furazan**  $C_8H_8ON_4 =$  
$$\begin{array}{c} N-C-NH_2 \\ | \\ N-O-N \end{array}$$

**3,4-Bis-diäthylamino-furazan-oxyd, Bis-diäthylamino-furoxan**  $C_{10}H_{20}O_2N_4 =$  
$$\begin{array}{c} N-C-N(C_2H_5)_2 \\ | \\ N-O-N-C-N(C_2H_5)_2 \\ | \\ N-O-N \end{array}$$
 B. Entsteht neben Oxalsäure-bis-diäthylamidoxim durch 10–14-tägige Einw. von Diäthylamin auf Dibromfuroxan in absol. Äther (WIELAND, B. 42, 4196). — Nach Campher und Pyridin riechendes Öl. Zersetzt sich bei 115°. Ist mit Wasserdampf unter geringer Zersetzung flüchtig. Ist schwerer als Wasser. Löslich in Äther.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562.



**2.5-Diamino-1.3.4-thiodiazol**  $C_2H_4N_4S =$  
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$
 ist desmotrop mit 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin, S. 667.

## 2. Diamine $C_nH_{2n-16}ON_4$ .

### 1. Diamine $C_{14}H_{12}ON_4$ .



**3.5-Bis-[2-amino-phenyl]-1.2.4-thiodiazol**  $C_{14}H_{12}N_4S =$  
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. A. W. HOFMANN, GABRIEL, B. 25, 1578, 1586. — B. Aus 2-Amino-thiobenzamid durch Einw. von alkoh. Jod-Lösung (REISSERT, GRAUBE, B. 42, 3718). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 170° (R., GR.). Schwer löslich in Chloroform und Petroläther, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Äther (R., GR.). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkali 2-Amino-benzonitril und Schwefel (R., GR.). —  $C_{14}H_{12}N_4S + 2HCl$ . Nadeln. F: 118° (R., GR.). —  $C_{14}H_{12}N_4S + 2HI$ . Spieße (aus Wasser). F: 197—198° (Zers.) (R., GR.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Ist gegen kaltes Alkali sehr beständig; liefert beim Erwärmen mit Alkalien 2-Amino-benzonitril, Schwefel und Jodwasserstoffsäure. —  $C_{14}H_{12}N_4S + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 210° (R., GR.). —  $C_{14}H_{12}N_4S + 2HNO_3$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 175° (R., GR.). — Quecksilberchlorid-Verbindung. Nadelchen. Zersetzt sich bei 223° unter Rotfärbung (R., GR.). —  $C_{14}H_{12}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. Färbt sich bei 260° dunkler, ohne zu schmelzen (R., GR.).

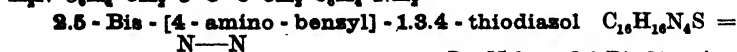
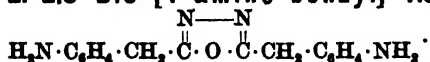


**3.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4-thiodiazol**  $C_{14}H_{12}N_4S =$  
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. A. W. HOFMANN, GABRIEL, B. 25, 1578. — B. Beim Versetzen von 3-Amino-thiobenzamid mit alkoh. Jod-Lösung (WANSTRAT, B. 6, 333). — Nadeln (aus Wasser). F: 128—129° (W.). Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (W.). —  $C_{14}H_{12}N_4S + 2HCl + PtCl_4$ . Gelblich (W.).



**2.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.3.4-thiodiazol**  $C_{14}H_{12}N_4S =$  
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$
 B. Neben 3,6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Bd. XXVI, S. 584) beim Kochen von 3-Amino-thiobenzamid mit Hydrazinhydrat und Alkohol (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, B. 35, 3935). — Hellgelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 239° bis 240°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Isoamylalkohol, schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. —  $C_{14}H_{12}N_4S + 2HCl$ . Nadeln. Unlöslich in Alkohol.

### 2. 2.5-Bis-[4-amino-benzyl]-1.3.4-oxdiazol $C_{16}H_{18}ON_4 =$



B. Neben 3,6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Bd. XXVI, S. 584) beim Kochen von 4-Amino-phenylthioessigsäureamid mit Hydrazinhydrat in Alkohol (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, B. 35, 3940). — Hellgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.



### 3. Diamine $C_nH_{2n-34}ON_4$ .

**3.3'-Oxido-3.3'-bis-[4-amino-phenyl]-diindolinylden-(2.2')**  $C_{28}H_{22}ON_4$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**3.3'-Oxido-3.3'-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-diindolinylden-(2.2')**  $C_{32}H_{30}ON_4$ , s. obenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 424.

## C. Oxy-amine.

**5-Amino-2-oxy-1.3.4-thiodiazol**  $C_2H_3ON_2S = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin, S. 667.

**5-Amino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol**  $C_2H_3N_2S_2 = \begin{array}{c} N-N \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot SH \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 674.

## D. Oxo-amine.

### Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ .

##### 1. Aminoderivate des 1.3.4-Oxdiazolons-(2) $C_2H_2O_2N_2$

**3-Phenyl-5-amino-1.3.4-oxdiazolon-(2)**  $C_8H_7O_2N_2 = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-2-oxo-5-imino-1.3.4-oxdiazolidin, S. 666.

**3- $\alpha$ -Naphthyl-5-amino-1.3.4-oxdiazolthion-(2)**  $C_{12}H_9ON_2S = \begin{array}{c} N-N \cdot C_{10}H_7 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \end{array}$  ist desmotrop mit 3- $\alpha$ -Naphthyl-5-imino-2-thion-1.3.4-oxdiazolidin, S. 666.

**5-Amino-1.3.4-thiodiazolon-(2)**  $C_2H_2ON_2S = \begin{array}{c} N-NH \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin, S. 667.

**3-Phenyl-5-anilino-1.3.4-thiodiazolon-(2)-anil**  $C_{20}H_{16}N_4S = \begin{array}{c} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin, S. 671.

**5-Amino-1.3.4-thiodiazolthion-(2)**  $C_2H_2N_2S_2 = \begin{array}{c} N-NH \\ | \quad | \\ H_2N \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot S \end{array}$  ist desmotrop mit 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 674.

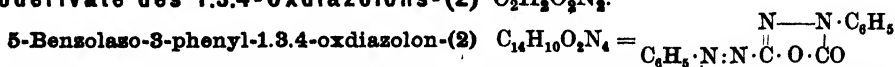
##### 2. Aminoderivat des 5-Oxo-dihydro-1.3.4-oxdiazins $C_2H_4O_2N_2$ .

**4-Phenyl-2-amino-5-oxo-dihydro-1.3.4-thiodiazin**  $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot N < \begin{array}{c} N:C(NH_2) \\ CO-CH_2 \end{array} > S$  bzw. desmotrope Formen. Die so formulierte Verbindung wurde als 3-Anilino-pseudothiohydantoin (S. 242) erkannt.

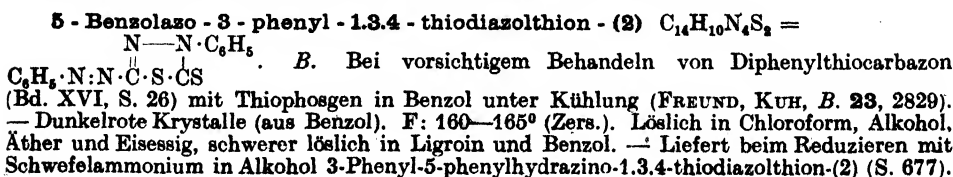
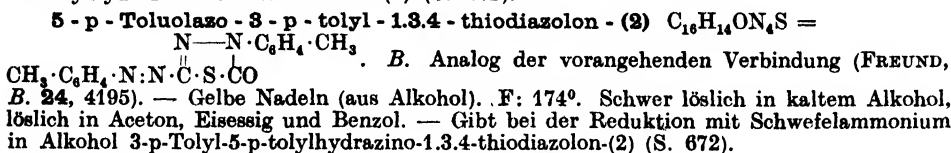
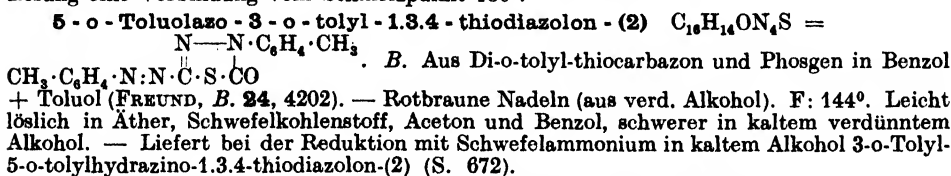
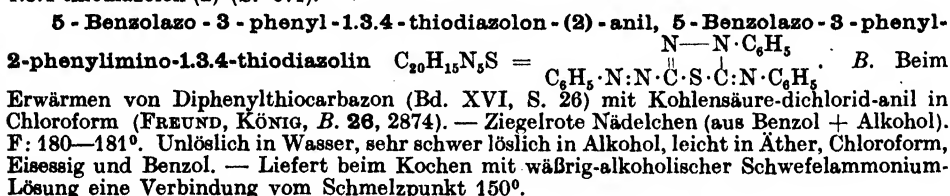
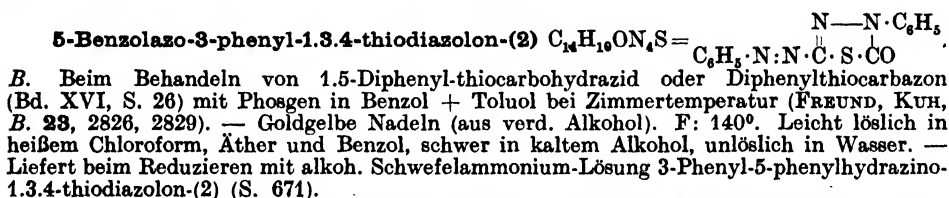
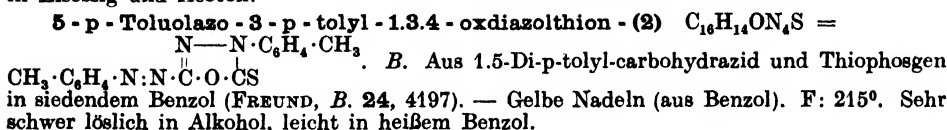
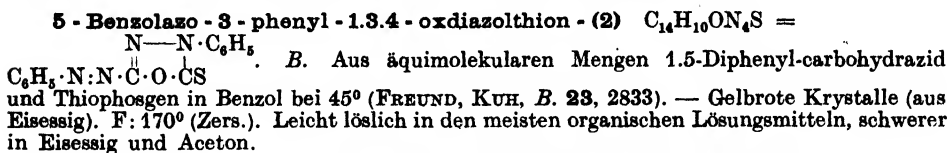


## B. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

### Azoderivate des 1.3.4-Oxdiazolons-(2) $C_2H_3O_2N_2$ .



B. Beim Versetzen von 3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1.3.4-oxdiazolon-(2) (S. 666) in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid unter schwachem Erwärmen (FREUND, KUH, B. 23, 2832). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 198—200°. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther und Chloroform.



**5 - o - Toluolazo - 3 - o - tolyl - 1.3.4 - thiodiazolthion - (2)**  $C_{16}H_{14}N_4S_2 =$

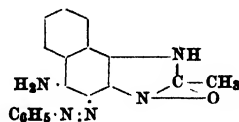
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Analog der vorangehenden Verbindung (FREUND, B. 24, 4204). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

**5 - p - Toluolazo - 3 - p - tolyl - 1.3.4 - thiodiazolthion - (2)**  $C_{16}H_{14}N_4S_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 B. Analog den vorangehenden Verbindungen (FREUND, B. 24, 4196). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 237—238°. Schwer löslich in kaltem Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser.

## C. Azoderivate der Amine.

**3'-Benzolazo-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd**  $C_{18}H_{16}ON_5$ , s. nebenstehende Formel, s. Bd. XXV, S. 561.



## 22. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 O, 2 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

##### 1. Stammkerne C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.



5-Oxy-4-methyl-Δ<sup>2</sup>-1.2.3.5-dioxdiazol C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \end{array}$  Diese Konstitution kommt vielleicht den isonitrolsauren Salzen (Bd. II, S. 190) zu.



N.N'-Diphenyl-glyoxalditoxim, N.N'-Diphenyl-glyoxim C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH}]_2$  bzw.  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{:O}): \text{CH}]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BAMBERGER, B. 33, 950). — B. Aus Nitrosobenzol und Diazomethan in eisgekühlter ätherischer Lösung (v. PECHMANN, B. 30, 2461, 2875). Aus Phenylhydroxylamin und Glyoxal in verd. Alkohol (v. P., B. 30, 2462, 2872, 2875). Bei längerer Einw. von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin in verd. Alkohol (BAMBERGER, B. 33, 949). Aus N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] beim Kochen mit Wasser, bei der Einw. von Formaldehyd in siedendem Wasser, in Alkohol oder Aceton (B., B. 33, 949) oder (neben anderen Verbindungen) beim Eintragen in gekühltes Acetanhydrid (B., DESTRAZ, B. 35, 1883). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol), die sich am Licht unter Entwicklung eines isonitritartigen Geruches braun färben (v. P., B. 30, 2875; B., B. 33, 949). F: 182–183° (Zers.) (v. P.; B.; B., D.). Mit Ausnahme von Petroläther und Lignoïn leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Wärme, sehr schwer in siedendem Wasser (B., B. 33, 949). Unlöslich in Säuren und Alkalien (v. P., B. 30, 2875). — Wird durch Chromsäure, Eisenchlorid und Fehling'sche Lösung zu Nitrosobenzol oxydiert (B., B. 33, 949). Mineralsäuren und Alkalilaugen spalten N.N'-Diphenyl-glyoxalditoxim in Glyoxal und Phenylhydroxylamin bzw. Umwandlungsprodukte des letzteren (v. P., B. 30, 2876, 2877; B., B. 33, 949). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Anilin und Azoxybenzol (v. P., B. 30, 2878). Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid + Eisessig Oxanilid (v. P., B. 30, 2463, 2878). Bei vorsichtigem Erwärmen mit Acetanhydrid erhält man N.N'-[α-Oxy-äthyliden]-oxanilid (Bd. XXV, S. 51) (v. P., ANSEL, B. 33, 1299). Bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad entsteht N.N'-Vinyliden-oxanilid (Bd. XXIV, S. 339) (v. P., B. 30, 2878). Beim Aufkochen mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat erhält man [N.N'-β-Methyl-vinyliden]-oxanilid (Bd. XXIV, S. 358) (v. P., A., B. 33, 620). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin Glyoxal-bis-phenylhydrazon und Phenylhydroxylamin (v. P., B. 30, 2877).

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

**N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-glyoxaldiiisoxim, N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-glyoxim**  $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH-]_2$  bzw.  $[C_6H_4Cl \cdot N(:O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Bei gelindem Erwärmen von N.N'-Methylen-bis-[N-(4-chlor-phenyl)-hydroxylamin] (Bd. XV, S. 11) mit Formaldehyd-Lösung (BAMBERGER, B. 33, 952). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 239—240°. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin.

**N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxaldiiisoxim, N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxim**  $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = [C_6H_4Br \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH-]_2$  bzw.  $[C_6H_4Br \cdot N(:O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (v. PUCHMANN, B. 30, 2463). — B. Aus 4-Brom-1-nitroso-benzol und Diazomethan in Äther (v. P., B. 30, 2876). Bei allmählichem Eintragen von Brom in eine Lösung von Nitrosobenzol und Diazomethan in Äther; man läßt das in roten Nadeln abgeschiedene Reaktionsprodukt an der Luft liegen oder befeuchtet es mit Alkohol oder Soda-Lösung (v. P., B. 30, 2876). Bei der Einw. von Formaldehyd auf N.N'-Methylen-bis-[N-(4-brom-phenyl)-hydroxylamin] (Bd. XV, S. 11) in alkoh. Lösung (BAMBERGER, B. 33, 952). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 278° (v. P., B. 30, 2876), 230° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, Aceton und Ligroin (B.). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 4,4'-Dibrom-azoxybenzol (v. P., B. 30, 2876). Beim Kochen mit Eisessig erhält man 4,4'-Dibrom-azoxybenzol und 4-Brom-anilin, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht daneben 2,4-Dibrom-anilin (B.).

**N.N'-Bis-[2,4,6-tribrom-phenyl]-glyoxaldiiisoxim, N.N'-Bis-[2,4,6-tribrom-phenyl]-glyoxim**  $C_{14}H_5O_2N_2Br_3 = [C_6H_2Br_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH-]_2$  bzw.  $[C_6H_2Br_3 \cdot N(:O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (v. PUCHMANN, NOLD, B. 31, 563). — B. Bei der Einw. von Diazomethan auf 2,4,6-Tribrom-1-nitroso-benzol in Äther. Lösung (v. P., N., B. 31, 563). — Hellgelbe Nadelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 249,5° (Zers.). Löslich in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig. — Wird beim Kochen mit Fehling'scher Lösung oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit starken Säuren 2,4,6-Tribrom-anilin. Beim Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge erhält man eine rote Lösung. Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad Glyoxal-bis-phenylhydrazon und N-[2,4,6-Tribrom-phenyl]-hydroxylamin bzw. 2,4,6-Tribrom-anilin.

**N.N'-Di-o-tolyl-glyoxaldiiisoxim, N.N'-Di-o-tolyl-glyoxim**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH-]_2$  bzw.  $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus o-Nitroso-toluol und Diazomethan in Äther. Lösung (v. PUCHMANN, NOLD, B. 31, 559). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge o,o'-Azoxy-toluol (F: 59—60°).

**N.N'-Di-p-tolyl-glyoxaldiiisoxim, N.N'-Di-p-tolyl-glyoxim**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH-]_2$  bzw.  $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus p-Nitroso-toluol und Diazomethan in Äther. Lösung (v. PUCHMANN, NOLD, B. 31, 559). Bei der Einw. von Formaldehyd auf p-Tolylhydroxylamin in kaltem Alkohol oder auf N.N'-Methylen-bis-[N-p-tolyl-hydroxylamin] in siedendem Wasser (BAMBERGER, B. 33, 950). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol), die sich am Licht unter Entwicklung eines isonitrilähnlichen Geruchs bräunlich färben (B.). F: 218° (v. P., N.), ca. 208° (B.). Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Pyridin, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer in Petroläther und Ligroin (B.). — Liefert beim Behandeln mit Chromschwefelsäure, Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln p-Nitroso-toluol (B.). Kocht man die mit Eisessig befeuchteten Krystalle mit verd. Schwefelsäure, so erhält man Toluhydrochinon (Bd. VI, S. 874) (B.). Beim Kochen mit Salzsäure entstehen p-Toluidin und 3-Chlor-4-amino-toluol (B.). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge p,p'-Azoxy-toluol (v. P., N.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bis zum beginnenden Sieden erhält man 1:3-Di-p-tolyl-4,5-dioxo-2-methylen-imidazolidin (Bd. XXIV, S. 339) (v. P., ANSEN, B. 33, 618).

**N.N'-Bis-[2,6-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiiisoxim, N.N'-Bis-[2,6-dimethyl-phenyl]-glyoxim**  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH-]_2$  bzw.  $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. Aus N-[2,6-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin und Glyoxal in essigsaurer Lösung (v. PUCHMANN, SCHMIDT, B. 31, 561). — Orange gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203,5° (Zers.). — Liefert mit Phenylhydrazin Glyoxal-bis-phenylhydrazon.

**N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim, N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxim**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH-]_2$  bzw.  $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:(O):CH-]_2$ .

Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Bei der Einw. von Diazomethan auf 4-Nitroso-1.3-dimethylbenzol in äther. Lösung (v. PECHMANN, NOLD, *B.* 31, 560). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 198°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig Natriumacetat N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-oxamid (Bd. XII, S. 1119) (v. P., ANSEL, *B.* 33, 619).

**N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim, N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-glyoxim**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH-]_2$  bzw.  $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:(O):CH-]_2$ .

Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Neben 2-Amino-1.4-dimethylbenzol und 2.5.2'.5'-Tetra-methyl-azoxybenzol beim Erhitzen von N.N'-Methylen-bis-[N-(2.5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin] (Bd. XV, S. 30) auf dem Wasserbad (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* 35, 1881). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F.*: 204–205°. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin und Essigsäure Glyoxal-bis-phenylhydrazon.

**N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim, N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxim**  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH-]_2$  bzw.  $[HO \cdot C_6H_4 \cdot N:(O):CH-]_2$ . Zur Konstitution

vgl. S. 1. — *B.* Aus p-Nitroso-phenol (Bd. VII, S. 622) beim Behandeln mit Diazomethan in Äther oder Methyljodid in Kalilauge (v. PECHMANN, SEEL, *B.* 31, 297, 298; vgl. TER MEER, *B.* 8, 625; BRIDGE, *A.* 277, 87). — Rote Nadelchen (aus Phenol durch Alkohol oder Äther). Färbt sich bei 210° dunkel und zersetzt sich bei 250° (v. P., S.). Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln (v. P., S.; B.). Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Natronlauge und Ammoniak mit roter Farbe (v. P., S.; TER M.; B.). — Beim Kochen mit Chromschwefelsäure tritt Chionongeruch auf (v. P., S.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man 4-Amino-phenol (v. P., S.). Liefert beim Kochen mit verd. Säuren Glyoxal und Spuren von Ameisensäure und Formaldehyd (v. P., S.). Wird von warmer konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von 2.4-Dinitro-phenol gelöst (v. P., S.; B.). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol und etwas Essigsäure Glyoxal-bis-phenylhydrazon (v. P., S.).

**N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-glyoxaldiisoxim, N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-glyoxim**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH-]_2$  bzw.  $[H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:(O):CH-]_2$ . Zur

Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Aus p-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) und Diazomethan in äther. Lösung (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* 31, 295). — Rotes, mikrokristallinisches Pulver. *F.*: 208°. Etwas löslich in Wasser, schwer oder unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim, N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxim**  $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH-]_2$  bzw.

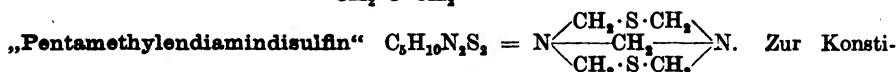
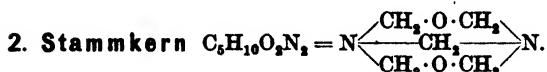
$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:(O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — *B.* Beim Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin mit überschüssigem Äthylenbromid auf 80–90° (TORREY, *Am.* 28, 112; 34, 475). Neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 224–225° bei allmählichem Eintragen von p-Nitroso-dimethylanilin in eine äther. Lösung von Diazomethan (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* 31, 293). — Rote Nadeln (aus Isoamylalkohol oder Chloroform). *F.*: 245° (Zers.) (v. P., SCH.; *T.*, *Am.* 28, 114; 34, 477). Zersetzt sich bei 230–240° (*T.*, *Am.* 28, 114; 34, 477). Löslich in Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (*T.*, *Am.* 28, 114). Die Lösungen in Chloroform und Alkohol sind rot, die Lösung in Eisessig ist violett (v. P., SCH.). — Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig in der Kälte erhält man 4-Amino-dimethylanilin (v. P., SCH.). Zerfällt beim Lösen in verd. Mineralsäuren in p-Nitroso-dimethylanilin, Glyoxal und 4-Amino-dimethylanilin (v. P., SCH.). Beim Behandeln mit Natriumisoamylat-Lösung (*T.*, *Am.* 28, 114) oder bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. P., SCH.) erhält man p,p'-Azoxydimethylanilin. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und etwas Alkohol entsteht Glyoxal-bis-phenylhydrazon (v. P., SCH.). — Pikrat  $C_{18}H_{22}O_2N_4 + 2C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle, die bei längerem Aufbewahren hellgrün werden (*T.*, *Am.* 28, 118). *F.*: ca. 155° (Zers.). Etwas löslich in kaltem Chloroform mit gelber Farbe, sehr schwer in Äther; zerfällt beim Lösen in heißem Alkohol sowie beim Erwärmen mit Wasser in die Komponenten.

**N.N'-Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim, N.N'-Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-glyoxim**  $C_{22}H_{30}O_2N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH-]_2$  bzw.

$[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:(O):CH-]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* 31, 295). — *B.* Bei allmählichem Eintragen von p-Nitroso-diäthylanilin in eine äther. Lösung von Diazomethan (v. P., SCH.). Bei 1–2-tägigem Aufbewahren von p-Nitroso-diäthylanilin mit 4 Tln. Äthylenbromid

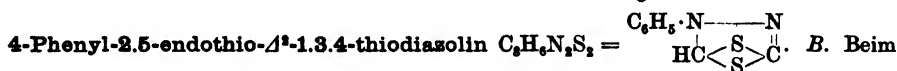
bei gewöhnlicher Temperatur (TORREY, *Am.* 34, 480). — Rote Nadelchen (aus phenolhaltigem Benzol + Äther oder aus Chloroform + Äther) (v. P., SCH.), Krystalle (aus Isocamylalkohol + Alkohol) (T.). F: 204° (v. P., SCH.), 207° (Zers.) (T.).

N,N'-Bis-[2-oxy-4-diäthylamino-phenyl]-glyoxaldisoxim, N,N'-Bis-[2-oxy-4-diäthylamino-phenyl]-glyoxim  $C_{22}H_{30}O_4N_4 = \left[ (C_2H_5)_2N \begin{array}{c} HO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \cdot N \end{array} \begin{array}{c} HO \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_4 \cdot N \end{array} \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array} \right]_2$ , bezw.  $\left[ (C_2H_5)_2N \begin{array}{c} HO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \cdot N \end{array} \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array} \right]_2$ . Zur Konstitution vgl. S. 1. — B. In geringer Ausbeute bei der Einw. von Diazomethan auf 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol (Bd. XIV, S. 132) in äther. Lösung (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* 31, 296). — Dunkelgrüne Nadelchen (aus Benzol). F: 168°. Leicht löslich in Benzol mit roter Farbe. Löst sich in Alkalien mit blauroter Farbe und wird durch Zusatz von Essigsäure wieder gefällt.



tution vgl. MACHADO, *C.* 1930 I, 2421; C. G. LE FÈVRE, R. J. W. LE FÈVRE, *Soc.* 1932, 1143, 2087. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 15, 572). — B. Bei der Einw. von Schwefelammonium auf Formaldehyd in wäßr. Lösung (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 15, 570; *Bl.* [3] 19, 435; vgl. TOTTEHAUPT, *Ch. Z.* 32, 1045; D., *Ch. Z.* 32, 1204). — Krystalle (aus Chloroform). F: 198° (D., *A. ch.* [7] 15, 571; *Bl.* [3] 19, 435). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1110,15 kcal/Mol (D., *A. ch.* [7] 15, 572; *C. r.* 136, 452). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Xylol in der Siedehitze, kaum löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (D., *A. ch.* [7] 15, 571). — Löst sich in schwach verd. Mineralsäuren unter Spaltung in Formaldehyd, Trithioformaldehyd (Bd. XIX, S. 382) und Ammoniak (D., *A. ch.* [7] 15, 572). Liefert beim Aufkochen seiner Lösung in Chloroform mit Essigsäure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 176° (D., *A. ch.* [7] 15, 573; *Bl.* [3] 19, 435; vgl. LE F., LE F.).

## B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ .

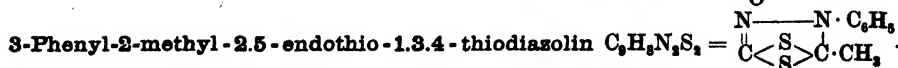
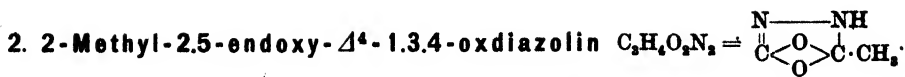


Behandeln des Kaliumsalzes der ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure (Bd. XV, S. 299) mit salzsauerm Formiminoäthyläther in Alkohol (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 246). Aus Bis-[4-phenyl-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 600) bei längerem Aufbewahren in Chloroform oder beim Erhitzen für sich auf 130°, neben 4-Phenyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 621) (B., *B.* 28, 2840). — Gelblichgrüne Blättchen (aus Alkohol oder Alkohol + Chloroform). F: 190° (Zers.) (B.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in kalten Säuren und Alkalilaugen (B.). — Beim Erwärmen mit Alkalilauge entsteht ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure (B.). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad 4-Phenyl-5-jod-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolin (S. 601) (B., SCH.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 140° entsteht 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (B., SCH.).

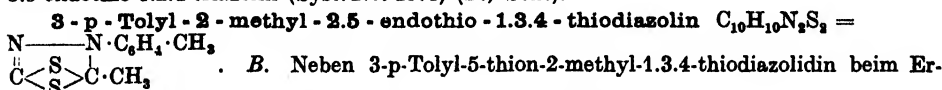


Aus Bis-[4-p-tolyl-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (s. im Artikel 4-p-Tolyl-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin, S. 621) beim Aufbewahren in Chloroform oder beim Erhitzen für sich auf den Schmelzpunkt (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 222). — Gelbe Nadeln. F: 198° (B., *J. pr.* [2] 60, 222). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B., *J. pr.* [2] 60, 222). — Gibt beim Kochen mit Methyljodid in Methanol 4-p-Tolyl-5-jod-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolin (S. 601) (B., *J. pr.* [2] 60, 222; 67, 205).



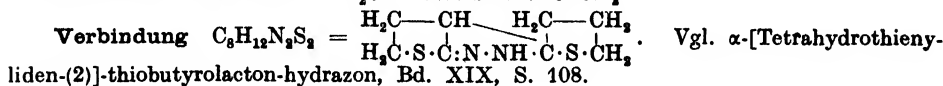
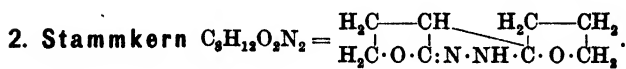
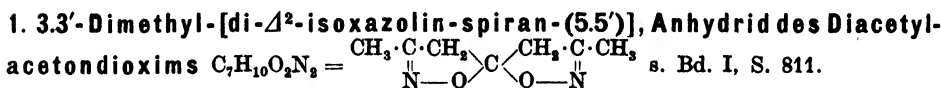


B. Aus  $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäurem Kalium und Acetylchlorid in siedendem Äther (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 87, 250). Beim Erhitzen von Bis-[4-phenyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (S. 601) mit Chloroform im Rohr auf dem Wasserbad (B., B. 28, 2642). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Chloroform-Alkohol). F: 216° (unter Bräunung) (B.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Chloroform (B.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure und Essigsäure (B.). Bleibt beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unverändert (B.). Liefert beim Kochen mit Methyljodid in Methanol 3-Phenyl-2-jod-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 602) (B.; B., SCH.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 140—150° entsteht 1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4671) (B., SCH.).

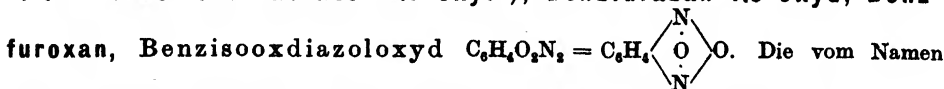
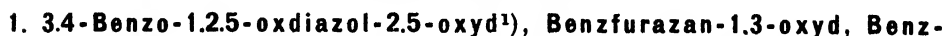


hitzen von Bis-[4-p-tolyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazolanyl-(2)]-disulfid (s. im Artikel 3-p-Tolyl-5-thion-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin, S. 622) mit Chloroform im Rohr auf 100° (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 223; 67, 201). — Graue Blättchen (aus Chloroform-Alkohol). F: 216°.

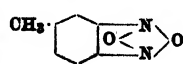
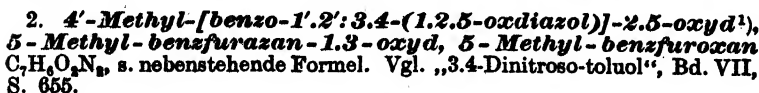
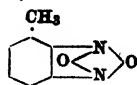
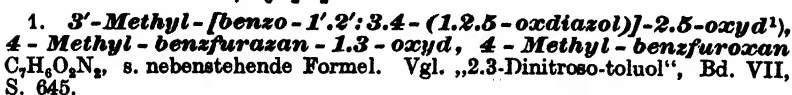
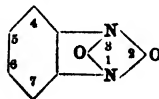
### C. Stammkerne $C_n H_{2n-4} O_2 N_2$ .



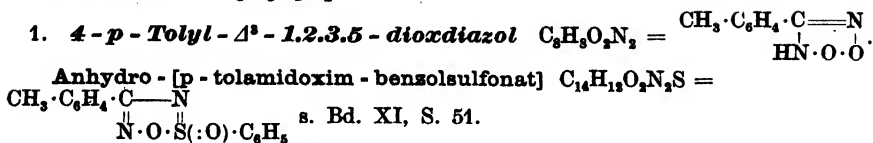
### D. Stammkerne $C_n H_{2n-8} O_2 N_2$ .



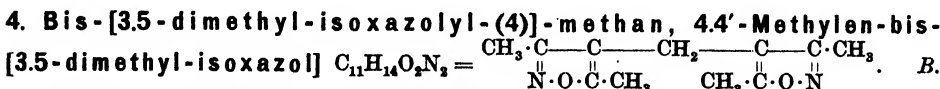
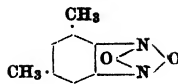
„Benzfuroxan“ abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. Vgl. „o-Dinitroso-benzol“, Bd. VII, S. 601. Zur Konstitution vgl. a. HAMMICK, EDWARDES, STEINER, *Soc.* 1931, 3308.



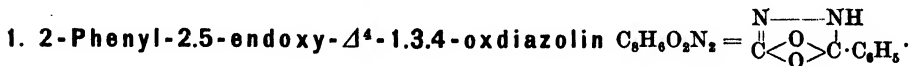
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. Stammkerne  $C_8H_8O_2N_2$ .

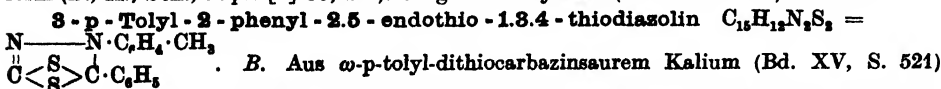
2. 3':5'-Dimethyl-[benzo-1':2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-2.5-oxyl<sup>1)</sup>, 4.6-Dimethyl-benzfurazan-1.3-oxyl, 4.6-Dimethyl-benzfuroxan  $C_8H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. „4.5-Dinitroso-1.3-dimethyl-benzol“, Bd. VII, S. 657.



Aus Methylen-bis-acetylaceton und Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (RABE, ELZE, A. 332, 21). Beim Kochen von Methylol-[methylen-bis-acetylaceton] oder 4-Methyl-1-methylol-1.3-diäthylon-cyclohexen-(4)-on-(6) (Bd. VIII, S. 401) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KNOEVENAGEL, B. 36, 2167, 2168). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142° (K.; R., E.). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, kaum in Ligroin und Wasser; löslich in konz. Säuren (K.).

E. Stammkerne  $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ .

längerer Einw. von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz der  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure (Bd. XV, S. 299) in Wasser, neben  $\alpha$ . $\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (BUSCH, J. pr. [2] 60, 218; 67, 201). Neben 5-Thion-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 641) bei 2-stdg. Erhitzen von Bis-[4.5-diphenyl-1.3.4-thiodiazolinyli-(2)]-disulfid (S. 605) mit Chloroform im Rohr auf 110—120° (B., B. 28, 2646). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 223—224° (B., B. 28, 2646). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Chloroform; unlöslich in Alkalilaugen (B., B. 28, 2646). — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure und Benzoesäure (B., B. 28, 2646). Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure oder mit Permanganat Benzanilid (B., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 216). Bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad entsteht 1-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 294) (B., K., SCH.). Längeres Erhitzen mit Anilin auf 150—160° bewirkt Bildung von 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (S. 774) (B., K., SCH.). Mit Benzylamin auf dem Wasserbad erhält man 1-Phenyl-4-benzyl-thiosemicarbazid und 4-Benzyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (S. 776); dieses entsteht fast ausschließlich beim Kochen mit Benzylamin in Alkohol bei Gegenwart von Bleioxyd (B., K., SCH.). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 606) (B., K., SCH.). — Perjodid  $C_{14}H_{10}N_2S_2 + 2I$ . B. Aus 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin und Jod in Chloroform (B., K., SCH., J. pr. [2] 67, 221). Ziegelrote Krystalle (aus Chloroform). F: 145°.



und Benzoylchlorid in Wasser (BUSCH, BLUME, J. pr. [2] 67, 257). — Orangefarbene Blättchen (aus Chloroform-Alkohol). F: 205—206° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 150—160° 1-p-Tolyl-4.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (S. 775). Liefert mit Benzylamin auf dem Wasserbad 1-p-Tolyl-4-benzyl-thiosemicarbazid. Beim Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol unter Druck entsteht 3-p-Tolyl-2-jod-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607).

3- $\alpha$ -Naphthyl-2-phenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin  $C_{18}H_{11}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus  $\omega$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-dithiocarbazinsäurem Kalium (Bd. XV, S. 566)

und Benzoylchlorid in der Kälte (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] 60, 228; BUSCH, *J. pr.* [2] 67, 202). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 207° (BUSCH, BEST). Nur in Chloroform leicht löslich (BUSCH, BEST). — Wird durch Alkalilauge in  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-dithiocarbazinsäure und Benzoesäure gespalten (BUSCH, BEST).

3- $\beta$ -Naphthyl-2-phenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin  $C_{18}H_{11}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus  $\omega$ -[ $\beta$ -naphthyl]-dithiocarbazinsäurem Kalium (Bd. XV, S. 574)

und Benzoylchlorid (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] 60, 231; BUSCH, *J. pr.* [2] 67, 201). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 212—213° (BUSCH, BEST).

2.5-[3.4-Methylendioxy-phenyl]- $\Delta^1$ -pyrazolin  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NH} \end{array}$   $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

5-[3.4-Methylendioxy-phenyl]- $\Delta^1$ -pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid  $C_{11}H_{11}O_2N_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH}_2 \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von Piperonylacrolein-semicarbazon (Bd. XIX, S. 136) auf 227—230° (SCHOLTZ, KIPKE, *B.* 37, 1701). —  $C_{11}H_{11}O_2N_3 + 2\text{UCl}_4$ . Braune Krystalle. Zersetzt sich bei 168—170°.

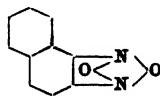
## F. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ .

2'.2''-Dimethyl-[bis-oxazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>, Diäthenyl-[2.5-diamino-hydrochinon]  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \end{array}$   $C_{10}H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

2'.2''-Dimethyl-[bis-thiazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol], Diäthenyl-[2.5-diamino-dithiohydrochinon]  $C_{10}H_8N_2S_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$  B. Aus Phenylen-diamin-(1.4)-bis-thiosulfonsäure-(2.5) beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (GREEN, PERKIN, *Soc.* 83, 1206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—100°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ .

[Naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-2.5-oxyd<sup>1)</sup>, [Naphtho-1'.2':3.4-furazan]-2.5-oxyd<sup>1)</sup>, Naphthofuroxan  $C_{10}H_6O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. 1.2-Dinitroso-naphthalin, Bd. VII, S. 719.



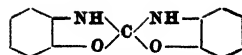
## H. Stammkerne $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ .

1. 2-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.3.4-oxdiazol  $C_{12}H_8O_2N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B.  
 Aus der Silberverbindung des Furfurylidenbenzhydrazids (Bd. XVII, S. 283) und Jod in Äther (STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] 70, 418). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 105° unter Braunfärbung. —  $C_{12}H_8O_2N_2 + \text{AgNO}_3$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215° unter Lichterscheinung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**2. Di-benzoxazolin-spiran-(2,2')**  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , s. neben-



stehende Formel.

**3,3'-Dimethyl-[di-benzthiazolin-spiran-(2,2')] („Isomethylbenzthiazol“)**  
 $C_{15}H_{14}N_2S_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \\ \diagdown S \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \\ \diagdown S \end{smallmatrix} C_6H_4$ . Zur Konstitution vgl. MILLS, CLARK, AESCHLMANN, *Soc.* 123 [1923], 2362. — B. Man behandelt 3-Methyl-benzthiazolium-sulfat mit 2 Mol alkoh. Kali und verdunstet das Filtrat (MÖHLAU, KLOPPER, *B.* 31, 3166). — Platten (aus Alkohol). F: 202° (Mö., Kl.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (Mö., Kl.; RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] 93 [1916], 192 Anm. 2). Sehr leicht löslich in Säuren (Mö., Kl.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel Benzthiazol, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff (Mö., Kl.).

**3. Benzildisoxim**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HN \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot (C_6H_5)C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} NH$ .

**N,N'-Dimethyl-benzil- $\alpha$ -disoxim** und **N,N'-Dimethyl-benzil- $\beta$ -disoxim**  
 $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CH_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(C_6H_5)]_2$  bzw.  $[CH_3 \cdot N(:O) \cdot C(C_6H_5)]_2$  s. Bd. VII, S. 761 und 762.

**N,N'-Dibenzyl-benzil- $\alpha$ -disoxim**  $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(C_6H_5)]_2$  bzw.  $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O) \cdot C(C_6H_5)]_2$  s. Bd. VII, S. 761.

## J. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O_2N_2$

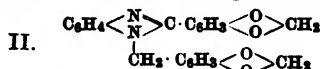
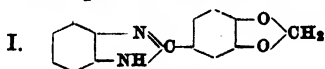
### 1. Stammkerne $C_{14}H_{10}O_2N_2$ .

**1. 4,6-Diphenyl-1,2,3,5-dioxdiazin**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = N \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \\ \diagdown C(C_6H_5) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > O$ .

**4,6-Diphenyl-1,2,3,5-orthiodiazin-2-dioxyd, Anhydro-{N-[ $\alpha$ -oxy-benzal]-benzamidin-N'-sulfonsäure}**  $C_{14}H_{10}O_4N_2S = N \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \\ \diagdown C(C_6H_5) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > SO_2$ . B. Beim Einleiten von  $SO_2$ -Dampf in Benzonitril bei 0° (EITNER, *B.* 25, 461). — Prismen (aus Benzol). F: 157° bis 158° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform. 100 Tle. Benzol lösen bei 60° 18,6 Tle., bei 18,5° 3,5 Tle. Unlöslich in Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf ca. 120° Benzoesäure und Ammoniumsulfat. Beim Eingießen der Lösung in konz. Schwefelsäure in Wasser entsteht N-Benzoyl-benzamidin (Bd. IX, S. 284). Beim kurzen Erwärmen der Lösung in Benzol mit  $\frac{1}{4}$ —1 Vol. Alkohol und einigen Tropfen Wasser erhält man Benzamidin-N-sulfonsäure (Bd. IX, S. 286) und Benzoesäureäthylester.

**2. 2-[3,4-Methylenedioxy-phenyl]-benzimidazol**  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , Formel 1.

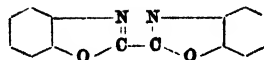
**1-Piperonyl-2-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-benzimidazol**  $C_{22}H_{16}O_4N_2$ , Formel II.  
 B. Aus 2 Mol Piperonal und 1 Mol o-Phenyldiamin in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, KIPKE,



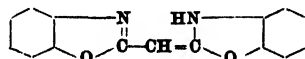
*B.* 37, 1703). — Hellgelbe Körner mit  $1C_2H_5O$  (aus Alkohol). — F: 115—116°. — Hydrochlorid. F: 277°.

**2. 4,6-Di-p-tolyl-1,2,3,5-dioxdiazin**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = N \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \diagdown C(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > O$ .

**4,6-Di-p-tolyl-1,2,3,5-orthiodiazin-2-dioxyd, Anhydro-{N-[ $\alpha$ -oxy-4-methylbenzal]-p-tolamidin-N'-sulfonsäure}**  $C_{16}H_{14}O_4N_2S = N \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \diagdown C(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > SO_2$ . B. Bei der Einw. von Schwefeltrioxyd auf p-Tolunitril bei 45° (EITNER, *B.* 26, 2837). — Prismen mit  $\frac{1}{2}C_2H_5$  (aus Benzol). Schmilzt bei 161,5—162° unter Braunfärbung. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure N-p-Toluyyl-p-tolamidin. Beim Digerieren der Lösung in Benzol mit Alkohol und etwas Wasser entstehen p-Tolamidin-N-sulfonsäure (Bd. IX, S. 491) und p-Tolylsäure-äthylester.

K. Stammkerne  $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ .1. Di-benzoxazolyl-(2.2')  $C_{14}H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

Di-benzthiazolyl-(2.2')  $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4 \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot C \langle \underset{S}{N} \rangle C_6H_4$ . B. Beim Kochen von Anilin mit Glycerin und Schwefel und Destillieren des entstandenen braunen Harzes (LANG, B. 25, 1902). Aus Äthylanilin und Schwefel bei 200–300° (L., B. 25, 1903). Beim Kochen von Acetanilid mit Schwefel (A. W. HOFMANN, B. 13, 1226). Bei der Einw. von Oxalsäure auf 2-Amino-thiophenol in Gegenwart von etwas Phosphorichlorid (H., B. 13, 1228). Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit 2-Amino-thiophenol auf 250° (H., B. 13, 1228). Beim Einleiten von Dicyan in eine erwärmte alkoholische Lösung von 2-Amino-thiophenol (H., B. 13, 1228; 20, 2252). Beim Erhitzen von Benzthiazol mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid im Rohr auf 150° (H., B. 13, 1229). Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzthiazol mit Zink (H., B. 13, 1229). Beim Erhitzen von Benzthiazol mit 2-Chlor-benzthiazol (H., B. 13, 1229). Beim Erwärmen von Benzthiazol-carbonsäure-(2)-amidin (S. 321) mit 2-Amino-thiophenol in Alkohol (H., B. 20, 2256). — Nadeln oder Prismen (aus Toluol). F: ca. 304° (LANG), ca. 306° (LAUTH, Bl. [3] 15, 83). Destilliert fast unzersetzt (H., B. 13, 1226). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (H., B. 13, 1226). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, Salpetersäure und rauchender Salzsäure (LANG). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün (H., B. 13, 1227). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Anilin, Schwefelwasserstoff und 2-Methyl-benzthiazol (H., B. 13, 1227). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Dinitroderivate [F: ca. 210° und 290°] (LAUTH). Zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Oxalsäure und 2-Amino-thiophenol (H., B. 13, 1227, 1230). — Die sehr verdünnte, alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter (H., B. 13, 1227).

2. [Benzoxazolyl-(2)]-[benzoxazolinylden-(2)]-methan  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

Bis-[3-isoamyl-benzthiazol-(2)]-methincyaninhydroxyd  $C_{22}H_{22}ON_2S_2 = C_6H_4 \langle \underset{S}{N}(C_5H_{11})(OH) \rangle C \cdot CH : C \langle \underset{S}{N}(C_5H_{11}) \rangle C_6H_4$ . Zur Konstitution vgl. MILLS, Soc. 121 [1922], 455. — Jodid  $C_{22}H_{21}S_2N_2 \cdot I$ . B. Beim Kochen der wäBr. Lösung eines Gemisches der (nicht analysierten) Jodisoamylate von Benzthiazol und 2-Methyl-benzthiazol mit Ammoniak (A. W. HOFMANN, B. 20, 2264). Violettrote Krystalle mit grünem Metallglanz. Unlöslich in Wasser. Löslich in siedendem Alkohol mit tief carmoisinroter Farbe, die auf Zusatz von Säuren verschwindet.

3. Stammkerne  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ .1. Stammkern  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \langle \underset{O}{N} \rangle C \cdot C \langle \underset{O}{N} \rangle CH \cdot C_6H_5$ .

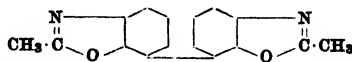
S.N;S'.N'-Dibenzal-dithiooxamid  $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot HC \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot C \langle \underset{S}{N} \rangle CH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von Benzaldehyd mit Dithiooxamid (EPHRAIM, B. 24, 1027). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 209°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig. Unlöslich in Natronlauge. — Bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromschwefelsäure entstehen Benzoesäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr unverändert. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 190° Benzoesäure.

S.N;S'.N'-Bis-[4-nitro-benzal]-dithiooxamid  $C_{16}H_{10}O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle \underset{S}{N} \rangle C \cdot C \langle \underset{S}{N} \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim Erwärmen von S.N;S'.N'-Dibenzal-dithiooxamid mit Salpetersäure (D: 1,50) (EPHRAIM, B. 24, 1028). — Citronengelbe Krystalle (aus Anilin). F: 269°. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entstehen 4-Nitro-benzoesäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 190° 4-Amino-benzylamin.

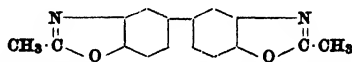
2.  $\alpha,\beta$ -Di-[benzoxazolyl-(2)]-äthan, 2.2'-Äthylendi-benzoxazol  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

$\alpha,\beta$ -Di-[benzthiazolyl-(2)]-äthan, 2,2'-Äthylen-di-benzthiazol  $C_{16}H_{14}N_2S_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} < S > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \diagup \end{smallmatrix} < S > C_6H_4$ . B. Beim Erwärmen von 2-Amino-thiophenol mit Succinamid (A. W. HOFMANN, B. 13, 1231). Aus  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-thiopropionsäure-anilid (S. 323) bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (REISSERT, MORÉ, B. 39, 3307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (H.). — Wird beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 250° nur schwierig angegriffen (H.). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2-Amino-thiophenol (H.). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Leicht zersetzlich (H.). —  $C_{16}H_{14}N_2S_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich (H.).

3. 2,2'-Dimethyl-dibenzoxazolyl-(7.7'), Di-äthylenyl-[3,3'-diamino-2,2'-dioxy-diphenyl]  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der trocknen Destillation von 3,3'-Bis-acetamino-2,2'-diacetoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 807) (DIELS, BIBERGEL, B. 35, 309). — Tafeln (aus Alkohol). F: 150° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol. — Wird aus der Lösung in Salzsäure auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgeschieden.



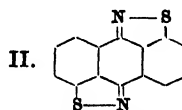
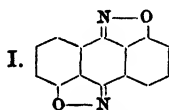
4. 2,2'-Dimethyl-dibenzoxazolyl-(5.5'), Di-äthylenyl-[3,3'-diamino-4,4'-dioxy-diphenyl]  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-diphenyl beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 150° (SCHÜTZ, B. 21, 3532). Beim Erhitzen von 3,3'-Bis-acetamino-4,4'-diacetoxy-diphenyl über den Schmelzpunkt (KUNZE, B. 21, 3332). — Nadeln oder Prismen. F: 193° (K.), 195° (SCH.). Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilauge (SCH.).



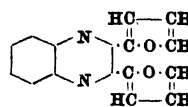
## L. Stammkerne $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ .

1. Dianhydro-[1,5-dioxy-anthrachinon-dioxim] („Anthra-di-isoxazol“)  $C_{14}H_6O_2N_2$ , Formel I.

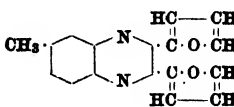
Dianhydro-[1,5-dimercapto-anthrachinon-dioxim] („1,5-Anthrathiazol“)  $C_{14}H_6N_2S_2$ , Formel II. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) mit Schwefel, Schwefelnatrium und 20%igem wäßrigem Ammoniak im Autoklaven auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *Frdl.* 9, 743; C. 1910 I, 69). — Hellgelbe Nadeln (aus Pyridin). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz.



2. 2,3-Di- $\alpha$ -furyl-chinoxalin  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1 Mol Furoin (Bd. XIX, S. 204) mit 1 Mol o-Phenylendiamin im Rohr auf 150° (O. FISCHER, B. 25, 2843). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Ligroin.

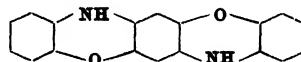


3. 6-Methyl-2,3-di- $\alpha$ -furyl-chinoxalin  $C_{17}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Analog der vorhergehenden Verbindung aus Furoin und 3,4-Diamino-toluol (O. FISCHER, B. 25, 2844). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin; die Lösungen fluorescieren grüngelb.



## M. Stammkerne $C_nH_{2n-24}O_2N_2$ .

O<sup>6</sup>.N<sup>8</sup>.o-Phenylen-[2-amino-3-oxy-phenoxazin], Dihydro-triphenidioxazin  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Triphenidioxazin mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Xylol auf 120° (SEIDEL, B. 23, 186). — Krystalle (aus Pyridin + wenig Phenylhydrazin). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht in Pyridin. — Gibt beim Erhitzen für sich oder in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin Triphenidioxazin.

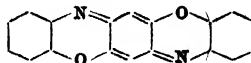


Diacetylderivat  $C_{22}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) \\ O \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} O \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$ . B. Aus Dihydro-triphendioxazin beim Kochen mit Acetanhydrid (SEIDEL, B. 23, 187). — Blättchen. F: 295°. — Beständig gegen wäßr. Kalilauge; wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge verseift.

## N. Stammkerne $C_nH_{2n-26}O_2N_2$ .

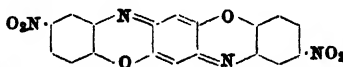
### 1. Stammkerne $C_{18}H_{10}O_2N_2$ .

1. **O<sup>3</sup>.N<sup>3</sup>-o-Phenylen-[3-oxy-phenoxazin-(2)]**, **Triphendioxazin**  $C_{18}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-phenol beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von etwas Wasser (WILLSTÄTTER, BENZ, B. 39, 3501). Beim Kochen von 2-Amino-phenol mit salzsaurem 4-Amino-azobenzol in 75%iger Essigsäure (O. FISCHER, HEFF, B. 23, 2789). Beim Einleiten von Luft in eine wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Amino-phenol auf dem Wasserbad (SEIDEL, B. 23, 183). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Amino-phenol mit Kaliumferricyanid (G. FISCHER, J. pr. [2] 19, 319; vgl. S., B. 23, 182) oder mit Natriumperoxyd in Gegenwart von Salzsäure (O. F., THOST, B. 26, 3084). Durch Behandeln von 2-Amino-phenol mit Nitrosobenzol in Eisessig (KRAUSE, B. 32, 126). Bei vorsichtigem Schmelzen eines Gemisches aus 1 Mol schwefelsaurem 4,6-Diamino-resorcin und 2 Mol 2-Amino-phenol (S., B. 23, 183). Aus 3-Oxy-phenoxazin-(2) (S. 127) und 2-Aminodiphenylamin-hydrochlorid beim Erhitzen in Alkohol im Rohr auf 100° (DIEFOLDER, B. 35, 2521). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 Mol 2-Amino-phenol auf 1 Mol 10-Methyl-phenoxazinchinon-(2,3) (S. 278) in Eisessig auf dem Wasserbad (D., B. 32, 3525). Beim Erhitzen von 3-Amino-phenoxazin-(2) (S. 412) mit salzsaurem 2-Amino-phenol auf 150—180° (O. F., H., B. 28, 298).

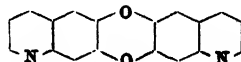


Granatrote Nadeln (durch Sublimation), stahlblaue bis dunkelvioletten Nadeln (aus Xylol). Sublimiert bei 241° (G. FISCHER, J. pr. [2] 19, 320), bei ca. 250° (SEIDEL, B. 23, 185). Der Dampf ist grün (S.). Löst sich in ca. 100 Tln. Nitrobenzol bei 200° und in ca. 1000 Tln. Xylol bei 140° (S.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Pyridin mit rosa Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in kaltem Wasser (G. F.; S.). Löst sich in konz. Säuren mit tiefblauer Farbe unter Bildung von Salzen, die durch Wasser hydrolysiert werden (G. F.; S.). — Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Xylol auf 120° Dihydro-triphendioxazin (S.). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 170° erhält man 2-Amino-phenol (S.). Eine Suspension von Triphendioxazin in Eisessig gibt beim Versetzen mit konz. Salpetersäure eine blaue Lösung, die beim Erhitzen violett wird und nach dem Erkalten ein braunrotes, krystallinisches Nitrierungsprodukt absetzt (S.; O. FISCHER, HEFF, B. 28, 298). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erfolgt Sulfurierung (S.). —  $C_{18}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$ . Grüne, goldglänzende Nadeln (G. F.; S.). Die alkoh. Lösung scheidet beim Stehenlassen, rascher beim Verdünnen mit Wasser Triphendioxazin ab (G. F.).

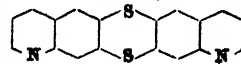
Dinitro-triphendioxazin  $C_{18}H_8O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben 2-Benzolazo-4-nitro-phenol beim Stehenlassen von 4-Nitro-2-amino-phenol mit 1 Mol Nitrosobenzol in Eisessig (AUWERS, RÖHRIG, B. 30, 995, 996). — Rothbraune, kupferglänzende Blättchen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.



2. **Di-[chinolylen-(6.7)]-dioxyd**, **[Dichinolino-6'.7':2.3; 7''.6'':5.6-(1.4-dioxin)]<sup>1)</sup>**, **[Dipyridino-2'.3':2.3; 3''.2'':6.7-diphenylendioxyd]<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.



Di-[chinolylen-(6.7)]-disulfid, **[Dichinolino-6'.7':2.3; 7''.6'':5.6-(1.4-dithiin)]<sup>1)</sup>**, **[Dipyridino-2'.3':2.3; 3''.2'':6.7-thianthren]<sup>1)</sup>**, **Thiochinanthren**  $C_{18}H_{10}N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (EDINGER, B. 30, 2418). — B. Beim Erhitzen von Chinolin mit Schwefel auf 180° (ED., B. 33, 3769), mit Schwefelchlorür auf 150° (ED., B. 29, 2459; ED., LUBBERGER, J. pr. [2] 54, 341) oder Schwefeldichlorid  $SCl_2$  auf 160° (ED., B. 29, 2456; ED., L., J. pr. [2] 54, 353). — Nadeln (aus Eisessig). F: 306° (ED., B. 29, 2457; ED., L.). Im Vakuum sublimierbar (ED., L.). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer siedendem Eisessig und Xylol (ED., L.). Schwache Base; die Salze zerfallen beim Lösen in Wasser in die Komponenten (ED., L.). — Sehr beständig gegen Oxydations- und Reduktionsmittel (ED.,



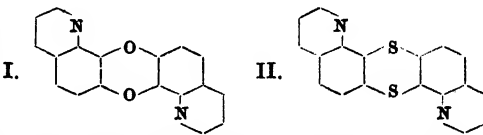
<sup>1)</sup> Zur Stellungberechnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

L.; Ed., B. 30, 2418; J. pr. [2] 56, 273). Einw. von Salpetersäure (D: 1,4): Ed., B. 29, 2456. Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man ein Perbromid, das beim Erhitzen auf 115° unter Abgabe von Brom in das Dihydrobromid (s. u.) übergeht (Ed., EKELEY, J. pr. [2] 66, 224). Gibt mit Acetylchlorid eine Verbindung, die beim Erwärmen mit Wasser wieder zerfällt (Ed., Ek., B. 35, 97; J. pr. [2] 66, 214). — Physiologisch unwirksam (TREUPEL, B. 30, 2418; J. pr. [2] 56, 274). —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2HCl$ . Gelbe Nadeln (Ed., Ek., J. pr. [2] 66, 221). —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2HBr$ . Gelbe Nadeln (Ed., Ek.). —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2H_2SO_4$ . Rotbraune Nadeln (Ed., Ek.). —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Gelbe Krystalle (Ed., B. 29, 2457; Ed., L.). —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 4HNO_3 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen auf 80–100° (Ed., Ek.). — Pikrat. Goldgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 281° (Ed., L.).

Bis-hydroxymethylat  $C_{30}H_{16}O_2N_2S_2 = [C_{18}H_{10}N_2S_2](CH_2OH)_2$ . B. Das Dijodid entsteht aus Thiochinanthren beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 150° (EDINGER, B. 29, 2457; Ed., LUBBERGER, J. pr. [2] 54, 343). — Dichlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 284–285° (Zers.) (Ed., L.). Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. — Dijodid  $C_{30}H_{16}N_2S_2I_2 + 2H_2O$ . Dunkelrote Krystalle (Ed., Ed., L.). Schmilzt oberhalb 360° (Ed.). — Chloroplatinat  $C_{30}H_{16}N_2S_2Cl_2 + PtCl_4$  (Ed., L.).

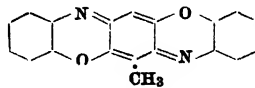
3. Di-[chinolylen-(7.8)]-dioxyd, [Dichinolino-7'.8':2.3;7''.8'':5.6-(1.4-dioxin)]<sup>1)</sup>, [Dipyridino-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-diphenylendioxyd]<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{10}O_2N_2$ , Formel I.

Di-[chinolylen-(7.8)]-disulfid, [Dichinolino-7'.8':2.3;7''.8'':5.6-(1.4-dithiin)]<sup>1)</sup>, [Dipyridino-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-thianthren]<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{10}N_2S_2$ , Formel II. B. Man versetzt 8-Methyl-chinolin mit Schwefelchlorür bzw. Schwefeldichlorid  $SCl_2$  unter starker Kühlung und erhitzt das Gemisch auf 160–170° bzw. 140–150° (EDINGER, B. 30, 2419; J. pr. [2] 56, 276, 279). — Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 360° (Ed.). Im Vakuum sublimierbar (Ed.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer siedendem Eisessig und Xylol (Ed.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,13) Nicotinsäure (Ed.). Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig unverändert (Ed.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man ein orangefarbenes Perbromid, das bei 100° Brom und Bromwasserstoff abgibt (Ed., EKELEY, J. pr. [2] 66, 224). Reagiert nicht mit Methyljodid (Ed.). Gibt mit Acetylchlorid eine Verbindung, die beim Erwärmen mit Wasser wieder zerfällt (Ed., Ek., B. 35, 97; J. pr. [2] 66, 214). — Salze: Ed., Ek., J. pr. [2] 66, 222. —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2HCl$ . Scharlachrote Nadeln. Nimmt an der Luft 2 Mol Wasser auf. —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2HCl + 2H_2O$ . Gelbe Krystalle. —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2HBr$ . Dunkelrote Krystalle. —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 2H_2SO_4$ . Rotbraune Nadeln. —  $C_{18}H_{10}N_2S_2 + 4HNO_3 + 2H_2O$ . Gelbe Säulen. Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen auf 80–100°.



2. O<sup>3</sup>.N<sup>2</sup>-o-Phenylen-[3-oxy-1-methyl-phenoxazim-(2)], Methyl-triphenyldioxazin  $C_{19}H_{13}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Oxy-1(oder 4)-methyl-phenoxazon-(2) (S. 131) mit salzsaurem 2-Amino-phenol

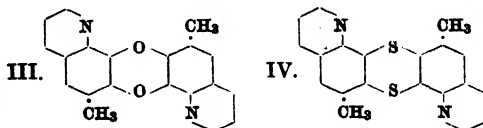
und Benzoesäure (KEHRMANN, BÜRGIN, B. 29, 2077). — Dunkelrote Krystalle mit grünem Metallglanz (aus Toluol). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Nitrobenzol und Eisessig. Löst sich in Benzol mit gelblicherer Farbe und grüner Fluorescenz, in Eisessig mit braunvioletter, in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe.



3. Stammkerne  $C_{20}H_{14}O_2N_2$ .

1. 6'.6''-Dimethyl-[dichinolino-7'.8':2.3;7''.8'':5.6-(1.4-dioxin)]<sup>1)</sup>, 4.8-Dimethyl-[dipyridino-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-diphenylendioxyd]<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{14}O_2N_2$ , Formel III.

6'.6''-Dimethyl-[dichinolino-7'.8':2.3;7''.8'':5.6-(1.4-dithiin)]<sup>1)</sup>, 4.8-Dimethyl-[dipyridino-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-thianthren]<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{14}N_2S_2$ , Formel IV. B. Man versetzt 6-Methyl-chinolin mit Schwefelchlorür bzw. Schwefeldichlorid



<sup>1)</sup> Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.



$\text{SCl}_2$  unter Kühlung und erhitzt das Gemisch auf  $150^\circ$  bzw.  $120^\circ$  (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] 66, 215, 225). — Nadeln (aus Eisessig). F:  $316^\circ$  (ED., EK.). Löslich in siedendem Eisessig, Xylol und starken Mineralsäuren (ED., EK.). Schwache Base; die Salze zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in die Komponenten (ED., EK., *J. pr.* [2] 66, 217). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig ein Perbromid (rote Nadeln), das bei  $100^\circ$  allmählich Brom und Bromwasserstoff verliert (ED., EK., *J. pr.* [2] 66, 223). Gibt mit Acetylchlorid eine Verbindung, die beim Erwärmen mit Wasser wieder zerfällt (ED., EK., *B.* 35, 97; *J. pr.* [2] 66, 214). — Salze: ED., EK., *J. pr.* [2] 66, 217. —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{HCl}$ . Gelbe Nadeln. —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{HBr}$ . Gelbe Krystalle. —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Nadeln. Nimmt an der Luft 2 Mol Wasser auf. —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Scharlachrote Nadeln. —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 4\text{HNO}_3$ . Goldgelbe Nadeln. — Pikrat  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelbe Nadeln.

Bis-hydroxymethylat  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S}_2](\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$ . — Dijodid  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{N}_2\text{I}_2$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf  $100^\circ$  (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] 66, 220). Rote Nadeln (aus Wasser).

## 2. 2,3-Di- $\alpha$ -furyl-1,2-dihydro-5,6-benzo-chinoxalin

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel (R=H).

### 1-Phenyl-2,3-di- $\alpha$ -furyl-1,2-dihydro-5,6-benzo-chinoxalin

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). B. Beim Erhitzen

vor  $\text{N}^2$ -Phenyl-naphthylendiamin-(1,2) (Bd. XIII, S. 197) mit

Furoin auf  $180^\circ$  (O. FISCHER, *B.* 25, 2845). — Gelbe Nadeln (aus

Alkohol). F:  $176^\circ$ . Die Lösung in Benzol oder Äther zeigt grüngelbe Fluoreszenz. — Die

siedende alkoholische Lösung gibt bei der Einw. von Ferrichlorid in Gegenwart von wenig

Salzsäure 2,3-Di- $\alpha$ -furyl-5,6-benzo-chinoxalin-chlorphenylat-(1) (S. 749). —  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 +$

$\text{HCl}$ . Bordeauxrote Nadeln. Zerfällt bei Einw. von Wasser in die Komponenten. —

$2\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Brauner Niederschlag.

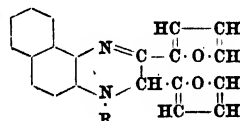
### 1-p-Tolyl-2,3-di- $\alpha$ -furyl-1,2-dihydro-5,6-benzo-chinoxalin

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. oben-

stehende Formel (R =  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ ). B. Beim Erhitzen von  $\text{N}^2$ -p-Tolyl-naphthylendiamin-(1,2)

(Bd. XIII, S. 198) mit Furoin auf  $180^\circ$  (O. FISCHER, *B.* 25, 2846). — Gelbe Nadeln (aus

Alkohol). F:  $186^\circ$ . Die Lösung in Benzol oder Äther zeigt grüngelbe Fluoreszenz.



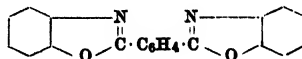
## O. Stammkerne $\text{C}_n\text{H}_{2n-28}\text{O}_2\text{N}_2$ .

### Stammkerne $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ .

#### 1. 1,2-Di-[benzoxazolyl-(2)]-benzol, 2,2'-o-Phenylen-di-benzoxazol

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende

Formel.



#### 1,2-Di-[benzthiazolyl-(2)]-benzol, 2,2'-o-Phenylen-di-benzthiazol

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 =$

$\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{N}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\langle\text{N}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ . B. Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-thiophenol

mit Phthalylchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 1233). — Prismen (aus Alkohol). F:  $112^\circ$ . Löslich

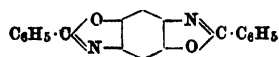
in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Natronlauge. Löst sich in Salzsäure mit hell-

gelber Farbe. — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich. Zerfällt in Wasser in die

Komponenten.

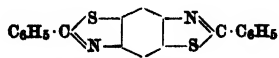
#### 2. 2,2'-Diphenyl-[bis-oxazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>, Dibenzonyl-[2.5-diamino-hydro-chinon]

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel.



#### 2,2'-Diphenyl-[bis-thiazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>, Dibenzonyl-[2.5-diamino-dithiohydrochinon]

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von



Benzaldehyd auf das Kaliumsalz der Phenylendiamin-(1,4)-bis-thiosulfonsäure-(2,5) (Bd. XIII,

S. 792) in siedender verdünnter Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf  $230-240^\circ$

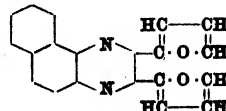
(GREEN, PERKIN, *Soc.* 63, 1207). — Gelbliche Nadeln (aus Amylalkohol). F:  $232-234^\circ$ .

#### 3. 2,3-Di- $\alpha$ -furyl-5,6-benzo-chinoxalin

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylendiamin-(1,2) beim Er-

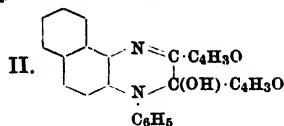
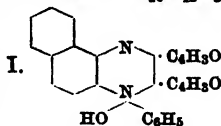
hitzen mit Furoin oder Furil im Rohr auf  $200^\circ$  (O. FISCHER, *B.* 25,

2844). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $147^\circ$ .



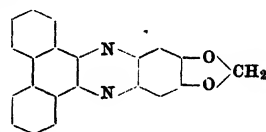
<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**2.3-Di- $\alpha$ -furyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(I) bzw. 1-Phenyl-2-oxy-2.3-di- $\alpha$ -furyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin**  $C_{28}H_{18}O_5N_2$ , Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127). — *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Ferrichlorid auf eine siedende alkoholische Lösung von 1-Phenyl-2.3-di- $\alpha$ -furyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin (S. 748) in Gegenwart von wenig Salzsäure; es liefert mit Alkali die freie Base (O. FISCHER, *B.* **25**, 2845). — Grün gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 160° (O. F.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (O. F.).

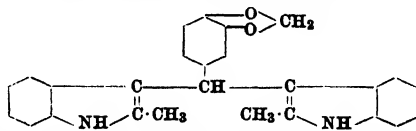


### P. Stammkerne $C_nH_{2n-30}O_2N_2$ .

**1. 6.7-Methylendioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Methylendioxy-[phenanthreno-9'10':2.3-chinoxalin]<sup>1)</sup>** („Methylendioxy-phenanthrophenazin“)  $C_{21}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert [5-Nitro-4-amino-brenzcatechin]-methylenäther (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 764) mit Zinkstaub und Eisessig in Gegenwart von Alkohol und behandelt darauf mit Phenanthrenchinon (HERZ, *B.* **36**, 2859; MAMELI, *G.* **39** II, 184). — Goldgelbe Blättchen und orangefarbene Nadeln (aus Benzol) oder goldgelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 305° (M.), 309° (H.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, etwas löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Wasser (H.; M.). Die Lösungen in Eisessig und Benzol zeigen violette Fluoreszenz (H.; M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (H.; M.).



**2. [3.4-Methylendioxy-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Piperonyliden-bis-[2-methyl-indol]**, Piperonyliden-bis-methylketol  $C_{26}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Piperonal und 2 Mol 2-Methyl-indol beim Erhitzen im Rohr auf 100° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4329) oder beim Behandeln mit Alkohol + wenig Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2651). — Blättchen (aus wädr. Aceton) oder Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 206–212° (Zers.) (FR., LE.), 213° (R., L.; FR., *B.* **37**, 323). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (R., L.; FR., LE.). — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil einen roten Farbstoff (FR., LE.). Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure erhält man 2-Methyl-indol und 2-Methyl-3-piperonyliden-indolenin (FR., LE.).



**[3.4-Methylendioxy-phenyl]-bis-[1-äthyl-2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Piperonyliden-bis-[1-äthyl-2-methyl-indol]**  $C_{30}H_{26}O_4N_2$  =

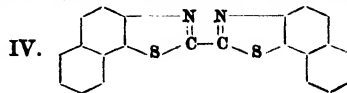
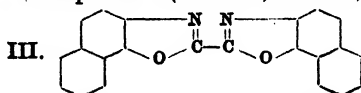
$C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot CH_3) \cdot CH_3 \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4$ . *B.* Aus 1 Mol Piperonal und 2 Mol 1-Äthyl-2-methyl-indol (nicht beschrieben) beim Behandeln mit Alkohol + wenig Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2652). — Nadeln (aus wädr. Aceton). F: 175° (FR., LE.; FR., *B.* **37**, 323). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol (FR., LE.; FR., *B.* **37**, 323). — Der bei der Oxydation mit Chloranil entstehende Farbstoff färbt braunrot (FR., LE.).

### Q. Stammkerne $C_nH_{2n-32}O_2N_2$ .

**Stammkerne  $C_{22}H_{12}O_2N_2$ .**

**1. Bis-[naphtho-2'.1':4.5-oxazolyl-(2)]<sup>1)</sup>**  $C_{22}H_{12}O_2N_2$ , Formel III.

**Bis-[naphtho-2'.1':4.5-thiazolyl-(2)]<sup>1)</sup>**  $C_{22}H_{12}N_2S_2$ , Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1284) mit Schwefel (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1804). —

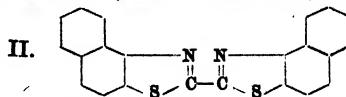
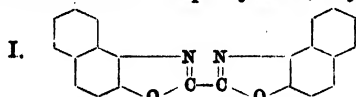


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

Gelbe Blättchen (durch Sublimation). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd nicht näher beschriebenes 2-Amino-thionaphthol-(1), das sich rasch zu Bis-[2-amino-naphthyl-(1)]-disulfid oxydiert.

2. **Bis-[naphtho-1'.2':4.5-oxazolyl-(2)]<sup>1)</sup>**  $C_{22}H_{12}O_2N_2$ , Formel I.

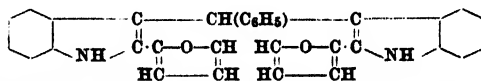
Bis-[naphtho-1'.2':4.5-thiazolyl-(2)]<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{12}N_2S_2$ , Formel II. B. Beim Kochen eines Gemisches aus  $\alpha$ -Naphthylamin, Glycerin und Schwefel (LANG, B. 25, 1903). Entsteht



auch beim Erhitzen von  $\alpha$ -Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) mit Schwefel (A. W. HOFMANN, B. 20, 1800). — Goldgelbe Blättchen (durch Sublimation). — Schmilzt und zersetzt sich weit oberhalb 300° (H.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in warmem Nitrobenzol (H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und braun-roter Fluorescehz (H.; L.). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 1-Amino-thionaphthol-(2) (Bd. XIII, S. 681) (H.).

## R. Stammkerne $C_nH_{2n-40}O_2N_2$ .

Phenyl-bis-[2- $\alpha$ -furyl-indolyl-(3)]-methan, 3,3'-Benzal-bis-[2- $\alpha$ -furyl-indol]  $C_{31}H_{22}O_2N_2$ , s. nebenst. Formel.



Phenyl-bis-[2- $\alpha$ -thienyl-indolyl-(3)]-methan, 3,3'-Benzal-bis-[2- $\alpha$ -thienyl-indol]

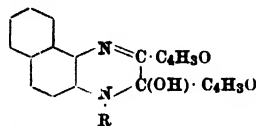
$C_{31}H_{22}N_2S_2 = [C_6H_4 \leftarrow \begin{smallmatrix} C \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_5S]_2 CH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 2 Mol 2- $\alpha$ -Thienyl-indol (S. 69) mit 1 Mol Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BRUNCK, A. 272, 203). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 245° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Monooxy-Verbindungen.

#### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3N_2$ .

2-Oxy-2.3-di- $\alpha$ -furyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H).

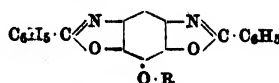


1-Phenyl-2-oxy-2.3-di- $\alpha$ -furyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin  $C_{25}H_{19}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel (R =  $C_6H_5$ ).

Vgl. 2.3-Di- $\alpha$ -furyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), S. 749.

#### 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3N_2$ .

3-Oxy-2'.2''-diphenyl-[bis-oxazolo-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H).



3-Benzoyloxy-2'.2''-diphenyl-[bis-oxazolo-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol]  $C_{27}H_{18}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CO \cdot C_6H_5$ ). B. Beim Erhitzen von salzsaurem 4.6-Diaminopyrogallol mit Benzoylchlorid (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, B. 37, 122). — Nadeln (aus Benzol). F: 291°. Schwer löslich in absol. Alkohol und Benzol, unlöslich in kalter verdünnter Alkalilauge.

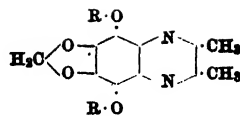
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## B. Dioxy-Verbindungen.

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_4 N_2$ .

**5.8-Dioxy-6.7-methylendioxy-2.3-dimethyl-chinoxalin**  $C_{11}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**5.8-Dimethoxy-6.7-methylendioxy-2.3-dimethyl-chinoxalin**  $C_{13}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). *B.* Beim Kochen von Diaminoapion (Bd. XIX, S. 337) mit Diacetyl in Alkohol (CLAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2290; *G.* 21 I, 161; *R. A. L.* [4] 6 II, 91). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 176°.



### 2. Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-20} O_4 N_2$ .

**Dioxy-Verbindung**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC < \underset{N}{\overset{O}{\parallel}} C \cdot C < \underset{N}{\overset{O}{\parallel}} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

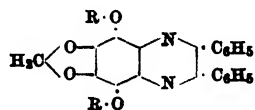
**S.N;S'.N'-Disalicylal-dithiooxamid**  $C_{16}H_{14}O_2N_2S_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC < \underset{S}{\overset{N}{\parallel}} C \cdot C < \underset{S}{\overset{N}{\parallel}} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Dithiooxamid (EPHRAIM, *B.* 24, 1028). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Löslich in Natronlauge mit roter Farbe.

**Dibenzoylderivat**  $C_{30}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC < \underset{S}{\overset{N}{\parallel}} C \cdot C < \underset{S}{\overset{N}{\parallel}} CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus S.N;S'.N'-Disalicylal-dithiooxamid und Benzoylchlorid in Natronlauge (EPHRAIM, *B.* 24, 1028). — Gelblich. *F.*: 156°.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-28} O_4 N_2$ .

**5.8-Dioxy-6.7-methylendioxy-2.3-diphenyl-chinoxalin**  $C_{21}H_{14}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**5.8-Dimethoxy-6.7-methylendioxy-2.3-diphenyl-chinoxalin**  $C_{23}H_{16}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). *B.* Aus Diaminoapion (Bd. XIX, S. 337) und Benzil in Eisessig (CLAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2291; *G.* 21 I, 162; *R. A. L.* [4] 6 II, 91). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 222°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rotviolett.



## C. Tetraoxy-Verbindungen.

### 1. Tetraoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-32} O_6 N_2$ .

**Dehydromorphin**  $C_{34}H_{30}O_6N_2$ , s. bei Morphin, Syst. No. 4785.

### 2. Tetraoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-34} O_6 N_2$ .

**Bebeerin**  $C_{36}H_{32}O_6N_2$ , s. Syst. No. 4782.

**Berbamin**  $C_{37}H_{40}O_6N_2$ , s. Syst. No. 4782.

**Oxyacanthin**  $C_{37}H_{40}O_6N_2$ , s. Syst. No. 4782.

### III. Oxo-Verbindungen.

#### A. Monooxo-Verbindungen.

##### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3N_2$ .

**5-Oxo-1.2.3.4-dioxdiazolidin, 1.2.3.4-Dioxdiazolidon-(5)**  $CH_2O_3N_2 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \end{array}$

**3-Phenyl-5-phenylhydrazono-1.2.3.4-dithiodiazolidin-2-oxyd** bzw. **3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1.2.3.4-dithiodiazol-2-oxyd**  $C_{13}H_{11}ON_2S_2 =$

$\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \end{array}$  („Thionylpseudodiphenyl-sulfocarbizin“). *B.* Durch vorsichtige Reduktion von 5-Benzolazo-3-phenyl-1.2.3.4-dithiodiazol-2-oxyd (S. 760) mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (FREUND, WISCHEWJANSKY, *B.* 26, 2495). — Krystalle. F: 162°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol. — Ist sehr leicht oxydierbar.

##### 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ .

**2'-Oxo-2.3.2'.5'-tetrahydro-[furano-3'.4':4.5-(1.2.3-oxdiazol)]<sup>1)</sup>, Lacton der 5-Oxymethyl- $\Delta^4$ -1.2.3-oxdiazolin-carbonsäure-(4) oder 2.4-Dioxo-3-hydrazi-tetrahydrofuran,  $\alpha$ -Hydrazi-tetronsäure, Dihydrodiazotetronsäure**  $C_4H_4O_3N_2 =$

$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  ( $\text{NH}^2$ ). *B.* Beim Behandeln

des Natriumsalzes der Tetronsäurediazosulfonsäure (Bd. XVII, S. 553) mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (WOLFF, LÜTTINGHAUS, *A.* 312, 151). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Wird bei 180° braun und zersetzt sich bei 190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser und Chloroform; löslich in 30 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Wird beim Kochen mit Alkohol und Tierkohle unter Luftzutritt, beim Behandeln mit 2 Atomen Jod in heißer wäßriger Lösung oder bei der Einw. von Quecksilberchlorid + Quecksilberoxyd zu Diazotetronsäureanhydrid (S. 753) oxydiert. Wird durch Bromwasser zersetzt. Löst sich in Ammoniak, Soda-Lösung oder Natronlauge mit gelbroter Farbe unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Tetronsäure. — Gibt beim Versetzen mit Ferrichlorid-Lösung und einer geringen Menge Alkalicarbonat eine unbeständige, blauviolette Färbung.

Verbindung  $C_4H_4O_3N_2$ , vielleicht  $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$ .

*B.* Beim Erwärmen von Dihydrodiazotetronsäure (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser bei Gegenwart einer sehr geringen Menge Salzsäure auf dem Wasserbad (WOLFF, LÜTTINGHAUS, *A.* 312, 153). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird bei 220° braun und zersetzt sich bei 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Quecksilberchlorid in Wasser oder mit Quecksilberoxyd in Essigsäure das Oxim der Tetronsäure (Bd. XVII, S. 405).

<sup>1)</sup> Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. den Artikel Hydrasileisigsäure, Bd. XXV, S. 108.

### 3. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-6} O_3 N_2$ .

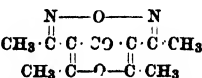
**2'-Oxo-2'-5'-dihydro-[furano-3':4':4,5-(1,2,3-oxdiazol)]<sup>1)</sup>**, Lacton der **5-Oxymethyl-1,2,3-oxdiazol-carbonsäure-(4)** oder **2,4-Dioxo-3-diazotetrahydrofuran**,  $\alpha$ -Diazo-tetronsäure, „Anhydrid der Diazotetronsäure“, „Diazotetronsäureanhydrid“  $C_4 H_2 O_3 N_2 =$   $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$  oder

$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2 \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{:N} \text{:} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2 \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array}$  <sup>2)</sup>. B. Aus  $\alpha$ -Amino-tetronsäure (Bd. XVIII, S. 623),

Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, A. 312, 144). — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin), F: 93°; Prismen (aus Benzol), die an der Luft verwittern (W., L.). Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Äther; löslich in ca. 15 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur (W., L.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (W., L.). — Bei der Einw. von Ammoniumhydrosulfid erhält man Tetronsäure neben geringen Mengen  $\alpha, \alpha'$ -Di-tetronsäure (vgl. Bd. XIX, S. 194) und anderen Produkten (W., A. 325, 177). Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure  $\alpha$ -Amino-tetronsäure (W., L.). Bei der Einw. von 1 Mol Natriumsulfit- oder Natriumdisulfit-Lösung entsteht das Dinatriumsalz der Tetronsäurediazosulfonsäure (Bd. XVII, S. 553) (W., L.). Gibt beim Behandeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol Barytwasser bei 0° und Ansäuern mit der berechneten Menge Schwefelsäure Glykolyl-glykolsäure (Bd. III, S. 239); beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser entsteht Glykolsäure (W., L.). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Diazo-tetronsäure mit Acetessigester und Kaliumacetat in heißem Alkohol entsteht Tetronsäure-azo-acetessigsäure-äthylester (Bd. XVII, S. 553) (W., A. 325, 179). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin  $\alpha, \beta$ -Bisphenylhydrazono-butyrolacton (Bd. XVII, S. 554) und andere Produkte (W., A. 325, 156, 160). — Löst sich in Natriumacetat-, Kaliumcyanid- und Natriumsulfit-Lösung mit roter Farbe (W., L.). Gibt in wäßr. Lösung mit  $\alpha$ -Naphthol-natrium eine braunrote Färbung; beim Ansäuern fällt ein brauner Farbstoff aus, der in essigsaurer Lösung Seide und Wolle kupferrot färbt (W., L.).

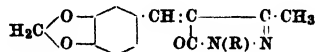
### 4. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_3 N_2$ .

**Anhydro-[2,6-dimethyl-3,5-bis-( $\alpha$ -oximino-äthyl)-pyron]**  $C_{11} H_{12} O_3 N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1 Mol 2,6-Dimethyl-3,5-diacetyl-pyron mit 2 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Wasser auf dem Wasserbad (PALAZZO, ONORATO, C. 1905 I, 1259; G. 35 II, 496). — Kristalle (aus Petroläther). F: 68°.



### 5. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-14} O_3 N_2$ .

**5-Oxo-3-methyl-4-piperonyliden-pyrazolin, 3-Methyl-4-piperonyliden-pyrazolon-(5)**  $C_{13} H_{10} O_3 N_2$ , s. nebenstehende Formel (R = H).



**1-Phenyl-3-methyl-4-piperonyliden-pyrazolon-(5)**  $C_{18} H_{14} O_3 N_2$ , s. obenstehende Formel (R =  $C_6 H_5$ ). B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Piperonal und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) auf 130–140° (TAMBOUR, B. 33, 869). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 166–167°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. a. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

## B. Dioxo-Verbindungen.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-6} O_4 N_2$ .



Dioxim, 3.6-Bis-[ $\alpha$ -oximino-äthyl]-1.4.2.5-dioxdiazin („Schmitzscher Körper“)  $C_6 H_6 O_4 N_2 =$  
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C : (N : OH) \cdot C : N : O \\ | \\ O : N : C : C : (N : OH) \cdot CH_3 \end{array}$$
 (?) s. Bd. III, S. 622.

### 2. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-8} O_4 N_2$ .

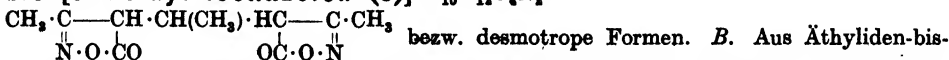
1. 5.5'-Dioxo-3.3'-dimethyl-diisoxazolinyl-(4.4'), „Bis-methylisoxazolon“  $C_8 H_8 O_4 N_2 =$  
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CH \text{---} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N : O : CO \quad OC : O : N \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. *B.* Neben

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbon säure-(3.4)-diäthylester bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat auf Diacethbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) in Eisessig (KNORR, A. 236, 298; MÜNCHMEYER, B. 19, 1849; V. MEYER, B. 21, 1361 Anm.; vgl. K., B. 22, 162). Beim Erwärmen von Isocarboxypyrroltritorsäureäthylester (Bd. XVIII, S. 465) mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung (K., B. 22, 161). — Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei ca. 190°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in kaltem Alkohol; reagiert sauer (K., A. 236, 298; B. 22, 162).

2. Bis-[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)]  $C_8 H_{10} O_4 N_2 =$  
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CH \cdot CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N : O : CO \quad OC : O : N \end{array}$$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Methylen-bis-acetessigester (Bd. III, S. 844) und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (RABE, A. 332, 12). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180–183°. Leicht löslich in Alkalien, schwerer in Säuren.

3.  $\alpha\alpha$ -Bis-[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-äthan, 4.4'-Äthyliden-bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)]  $C_{10} H_{12} O_4 N_2 =$



acetessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 845) und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (RABE, A. 332, 20). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (Zers.). Löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Ligroin. Löslich in Säuren und Alkalien.

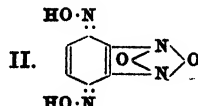
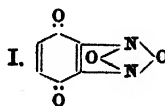
4. 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-3.3'-diäthyl-diisoxazolinyl-(4.4')  $C_{12} H_{14} O_4 N_2 =$  
$$\begin{array}{c} C_2 H_5 \cdot C \text{---} C(CH_3) \cdot (CH_2) C \text{---} C \cdot C_2 H_5 \\ | \quad \quad | \\ N : O : CO \quad OC : O : N \end{array}$$
 Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution

zukommt, s. bei 4-Brom-4-methyl-3-äthyl-isoxazolon-(5), S. 163.

### 3. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_4 N_2$ .

Benzfurazanchinon-(4.7)-1.3-oxyd, Benz-furoxanchinon-(4.7)  $C_8 H_2 O_4 N_2$ , Formel I.

Dioxim des Benzfuroxanchinons-(4.7)  $C_8 H_2 O_4 N_2$ , Formel II. Vgl. „2.3-Dinitroso-benzochinon-(1.4)-dioxim“, Bd. VII, S. 886.



4. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ .

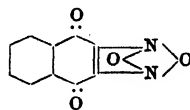
**2'2''-Dioxo-[bis-oxazolino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>**  $C_8H_4O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel.

**2'2''-Bis-phenylimino-[bis-oxazolino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]**  $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N : C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} C : N \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 2'2''-Dithion-[bis-oxazolino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (s. u.) beim Erhitzen von 4.6-Bis-benzolazoresorcin (Bd. XVI, S. 186) mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150–155° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3239). Beim Erhitzen von 2'2''-Dithion-[bis-oxazolino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] mit Anilin und Alkohol auf 180° (J., SCH., *B.* 22, 3240). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich von ca. 240° an, schmilzt unter Zersetzung oberhalb 270°. — Pikrat  $C_{20}H_{14}O_4N_4 + 2C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelb, amorph. Zersetzt sich oberhalb 240°. Schwer löslich in Alkohol.

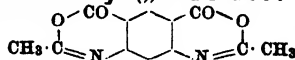
**2'2''-Dithion-[bis-oxazolino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]**  $C_8H_4O_4N_2S_2 = SC \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} CS$  bezw. desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliches, amorphes Pulver. Färbt sich von 250° an dunkel, schmilzt unter Zersetzung gegen 270° (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3240). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

5. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ .

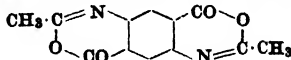
**1. 1'4'-Dioxo-1'4'-dihydro-[naphtho-2'3':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-2.5-oxyd<sup>1)</sup>, 3.4-Phthaly-furazan-2.5-oxyd, 3.4-Phthaly-furoxan**  $C_{16}H_4O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. „2.3-Dinitroso-naphthochinon-(1.4)“, Bd. VII, S. 891.

2. Dioxo-Verbindungen  $C_{12}H_8O_4N_2$ .

**1. 6'6''-Dioxo-2'2''-dimethyl-[di-(1.3-oxazino)-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>, Dianhydro-[4.6-bis-acetamino-isophthalsäure]** („m-Bisacetanthranil“)  $C_{12}H_8O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (S. 221) zitierte Literatur. — *B.* Beim Kochen von 4.6-Diamino-isophthalsäure oder 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* 31, 845). — Nadeln (aus Acetanhydrid oder Äthylacetat). *F.*: 282° (korr.). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure. Liefert beim Kochen mit verd. Ammoniak 6'6''-Dioxo-2'2''-dimethyl-1'6'.1''6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (Bd. XXVI, S. 501); reagiert analog mit Methylamin, Propylamin und Anilin. Beim Erhitzen mit Isoamylamin entsteht 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-bis-isoamylamid.



**2. 6'6''-Dioxo-2'2''-dimethyl-[di-(1.3-oxazino)-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>, Dianhydro-[2.5-bis-acetamino-terephthalsäure]** („Diacetanthranil“)  $C_{12}H_8O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (S. 221) zitierte Literatur. — *B.* Beim Kochen von 2.5-Diamino-terephthalsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* 29, 735). — Schuppen (aus Acetanhydrid). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin 1'1''-Diphenyl-6'6''-dioxo-2'2''-dimethyl-1'6'.1''6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol] (Bd. XXVI, S. 501).



**3. Phenyl-bis-[5-oxo-3-methyl-isoxazoliny-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[3-methyl-isoxazolony-(5)]**  $C_{16}H_{14}O_4N_4 =$

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei langem Kochen von 3-Methyl-4-benzal-isoxazolony-(5) (S. 213) mit 3 Mol verd. Natronlauge (SCHIFF, BETTI, *B.* 30, 1338; *G.* 27 II, 208). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 145°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol.

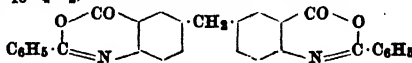
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.





10. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-40}O_4N_2$ .

**Dianhydro-[4,4'-bis-benzamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3')]** („Dibenzoyldianthranilmethan“)  $C_{30}H_{18}O_4N_2$ , s. untenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von salzsaure 4,4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3') mit Benzoylchlorid und Pyridin in der Kälte (HELLER, FIESELMANN, *A.* 324, 133). Beim Erwärmen von 4,4'-Bis-benzamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3') mit konz. Schwefelsäure (H., F., *A.* 324, 134). — Nadeln (aus Pyridin oder Toluol). *F.*: 287—288°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Löst sich in wäßr. Natronlauge beim Erhitzen, in alkoh. Kalilauge bei längerem Aufbewahren, unter Bildung von 4,4'-Bis-benzamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3').

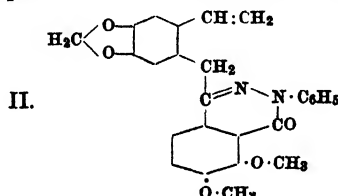
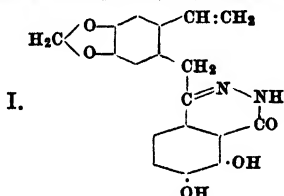


## C. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**5,6-Dioxy-4-oxo-1-[4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-3,4-dihydro-phthalazin, 5,6-Dioxy-1-[6-vinyl-piperonyl]-phthalazon-(4)**  $C_{18}H_{14}O_5N_2$ , Formel I.

**3-Phenyl-5,6-dimethoxy-1-[6-vinyl-piperonyl]-phthalazon-(4), Anhydro-[hydrastonsäure-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{12}O_5N_2$ , Formel II. *B.* Beim Eintragen von

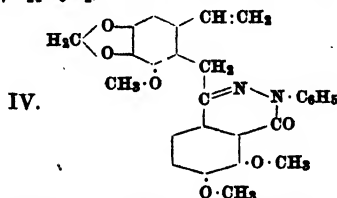
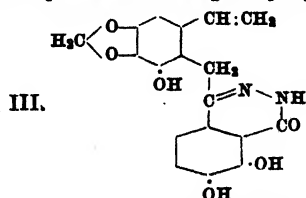


gepulvertem Kaliumhydroxyd in eine durch Eindampfen konzentrierte, siedende wäßrige Lösung von Anhydro-[methylhydrastein-phenylhydrazon]-jodmethylat (*S.* 759) (FREUND, *A.* 271, 358, 397). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 162—164°.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

**5,6-Dioxy-4-oxo-1-[6-oxy-4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzyl]-3,4-dihydro-phthalazin, 5,6-Dioxy-1-[2-oxy-6-vinyl-piperonyl]-phthalazon-(4)**  $C_{18}H_{14}O_6N_2$ , Formel III.

**3-Phenyl-5,6-dimethoxy-1-[2-methoxy-6-vinyl-piperonyl]-phthalazon-(4), Anhydro-[narceonsäure-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{14}O_6N_2$ , Formel IV. *B.* Beim Kochen



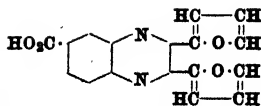
einer alkoh. Lösung von Narceonsäure (Bd. XIX, S. 322) mit 1 Mol Phenylhydrazin (FREUND, MICHAELS, *A.* 286, 253). — Säulen (aus Alkohol + Eisessig). *F.*: 181—182°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

## IV. Carbonsäuren.

### A. Monocarbonsäuren.

#### 2.3-Di- $\alpha$ -furyl-chinoxalin-carbonsäure-(6)

$C_{17}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Diaminobenzoesäure und Fural (Bd. XIX, S. 166) in heißem Eisessig (ZEHRA, *B.* 23, 3626). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 245° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem



Äther, unlöslich in Wasser und Benzol. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün. Sehr leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure mit gelbroter Farbe; scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser wieder ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot. Sehr leicht löslich in verd. Ammoniak und in Alkalicarbonaten. —  $Ba(C_{17}H_8O_4N_2)_2$  (im Exsiccator getrocknet). Hellgelbe Nadelchen. Schwer löslich in Wasser mit hellgrüner Fluorescenz.

### B. Dicarbonsäuren.

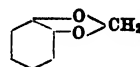
#### 1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_2$ .

Dimeres Oxalsäuremononitriloxyd  $C_4H_2O_6N_2 = HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C \cdot CO_2H(?)$  s.

Bd. XXV, S. 160.

#### 2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6N_2$ .

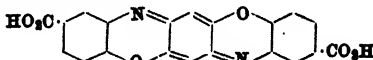
4.4'-Piperonyliden-bis-[2.5-dimethylpyrrol-carbonsäure-(3)]  $C_{21}H_{22}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel.



Diäthylester  $C_{26}H_{30}O_6N_2 = N_2C_{10}H_{10}O_2(CO_2C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Kondensation von 2.5-Dimethylpyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Piperonal in Gegenwart von Kaliumdisulfat bei 130° (FEIST, *B.* 35, 1652). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 110°.

#### 3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_6N_2$ .

Triphendioxazin-dicarbonsäure  $C_{30}H_{10}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel.



Dimethylester  $C_{32}H_{14}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog dem Diäthylester (s. u.) (AUWERS, RÖHRIG, *B.* 30, 989, 995). — Rotbraune, kupferglänzende Blättchen (aus Nitrobenzol). Zeigt gleiche Eigenschaften wie der Diäthylester.

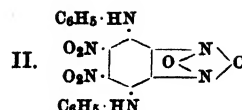
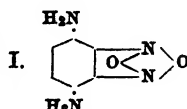
Diäthylester  $C_{34}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. XVI, S. 256) bei der Einw. von Nitrosobenzol auf 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-äthylester in wenig Eisessig (AUWERS, RÖHRIG, *B.* 30, 989, 994). — Dunkelrote, kupferglänzende Blättchen und Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Phenol mit gelbgrüner Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. — Beim Kochen mit wenig Phenylhydrazin in Xylol erhält man gelbliche Nadelchen, deren farblose Lösung in konz. Schwefelsäure an der Luft blau wird.

Dinitril, Dicyan-triphendioxazin  $C_{30}H_8O_6N_4 = NC \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_3 \cdot CN$ . *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzonitril und Nitrosobenzol in wenig Eisessig; wurde nur in geringer Menge und nicht in ganz reinem Zustand erhalten (AUWERS, RÖHRIG, *B.* 30, 989, 998). — Dunkelbraune, kupferglänzende Blättchen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

## V. Amine.

### A. Diamine.

**4.7-Diamino-benzfuran-1.3-oxyd,**  
**4.7-Diamino-benzfuroxan**  $C_8H_6O_2N_4$ ,  
 Formel I.

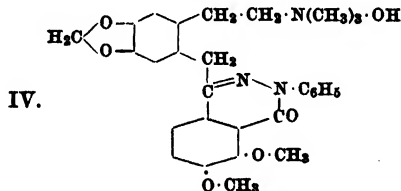
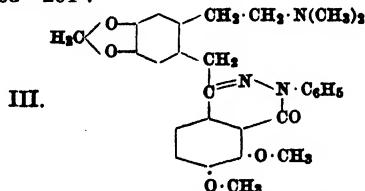


**5.6-Dinitro-4.7-dianilino-benzfuran-1.3-oxyd,**  
**5.6-Dinitro-4.7-dianilino-benzfuroxan**  $C_{18}H_{12}O_4N_6$ , Formel II. Vgl. 5.6-Dinitroso-2.3-dinitro-1.4-dianilino-benzol, Bd. VII, S. 601 Anm., 609.

### B. Oxy-oxo-amine.

#### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

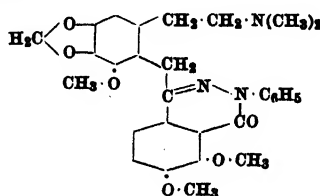
**3-Phenyl-5.6-dimethoxy-1-[6-(β-dimethylamino-äthyl)-piperonyl]-phthalazon-(4),** Anhydro-[methylhydrastein-phenylhydrazon]  $C_{28}H_{29}O_5N_3$ , Formel III. *B.* Beim Kochen von Methylhydrastein (Bd. XIX, S. 366) mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (FREUND, A. 271, 357, 396). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F*: 175° bis 176°. Löst sich in ca. 60 Tln. siedendem Alkohol; unlöslich in Wasser. Besitzt nur basische Eigenschaften. — Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert. —  $C_{28}H_{29}O_5N_3 + HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). *F*: 220—222°. —  $C_{28}H_{29}O_5N_3 + HNO_3$ . Krystalle (aus Alkohol). *F*: 203—204°.



**Monohydroxymethylat**  $C_{29}H_{33}O_5N_3$ , Formel IV. — Jodid  $C_{29}H_{33}O_5N_3 \cdot I$ . *B.* Beim Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Anhydro-[methylhydrastein-phenylhydrazon] mit Methyljodid (FREUND, A. 271, 357, 397). Krystalle mit  $1 C_4H_6O$  (aus Alkohol), die beim Erhitzen auf 80—85° krystallalkoholfrei werden. *F*: 243°. Ziemlich leicht löslich in 80%igem Alkohol, schwerer in wasserfreiem Alkohol und in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Anhydro-[hydrastonsäure-phenylhydrazon] (S. 757) und Trimethylamin.

#### 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

**3-Phenyl-5.6-dimethoxy-1-[2-methoxy-6-(β-dimethylamino-äthyl)-piperonyl]-phthalazon-(4),** Anhydro-[narcein-phenylhydrazon]  $C_{30}H_{31}O_6N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Narcein (Bd. XIX, S. 370) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Wasser (FREUND, A. 277, 27, 53). — Krystallinisch. —  $C_{30}H_{31}O_6N_3 + HCl$ . Säulen (aus verd. Salzsäure). *F*: 185—186°. Geht beim Schmelzen sowie beim Erhitzen mit Alkohol oder Lösen in Methanol sowie beim Behandeln mit Aceton oder Xylol in ein isomeres Hydrochlorid  $C_{30}H_{31}O_6N_3 + HCl$  vom Schmelzpunkt 222° über, das schwerer löslich ist und sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wieder in das ursprüngliche Hydrochlorid umlagert.



## VI. Hydrazine.

5-Hydrazino-1.2.3.4-dioxdiazol  $\text{CH}_4\text{O}_2\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \overset{\text{N} \text{---} \text{NH}}{\underset{\text{O} \text{---} \text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$

3-Phenyl-5-phenylhydrazino-1.2.3.4-dithiodiazol-2-oxyd („Thionylpseudo-diphenylsulfocarbizin“)  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_4\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \overset{\text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{O}$  ist desmotrop mit 3-Phenyl-5-phenylhydrazono-1.2.3.4-dithiodiazolidin-2-oxyd, S. 752.

## VII. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die sich vom Typus  $\text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}$  ableiten lassen; vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10—11; § 12a.)

5-Benzolazo-3-phenyl-1.2.3.4-dithiodiazol-2-oxyd („Thionylpseudodiphenylsulfocarbazon“)  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{S} \cdot \text{O}$ . B. Bei der Einw. von Thionyl-

chlorid auf Benzolazothioameisensäure-phenylhydrazid (Bd. XVI, S. 26) in Benzol (FREUND, WISCHEWIAISKY, B. 26, 2495). — Gelbe Krystalle (aus wenig Benzol + Alkohol). F: 144° bis 145°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei vorsichtigem Behandeln mit alkoholischer Schwefelammonium-Lösung 3-Phenyl-5-phenylhydrazono-1.2.3.4-dithiodiazolidin-2-oxyd (S. 752). Ziemlich beständig gegen Alkalilauge. Spaltet sich beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder mit siedendem Alkohol wieder in Thionylchlorid und Benzolazothioameisensäure-phenylhydrazid.

Lacton der 2-[5-Benzolazo-3-phenyl-2-oxy-1.3.4-thiodiazoliny-(3)]-benzoesäure („Phthalylpseudodiphenylsulfocarbazon“)  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S} =$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot$  B. Bei gelindem Erwärmen von Benzolazothioameisensäure-phenylhydrazid (Bd. XVI, S. 26) mit Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) in Benzol (FREUND, WISCHEWIAISKY, B. 26, 2496). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 182°. — Läßt sich aus heißem Alkohol unzersetzt umkrystallisieren. Wird durch alkoh. Kalilauge gespalten.

## 23. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 30, 2N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ .

##### Stammkerne $C_{10}H_8O_3N_2$ .

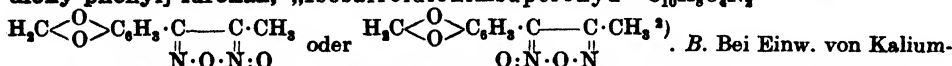
1. **5-Methyl-3-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, O.N-Piperoneryl-acetamidoxim**, „Isosafroläzoxim“  $C_{10}H_8O_3N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} > \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diisonitrosoisosafröl (Bd. XIX, S. 164) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in stark gekühlter ätherischer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eis, oder durch Einw. von Phosphoroxchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 II, 137, 139, 141, 142). Aus Piperonerylamidoxim beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* 24, 3657). Aus dem O-Acetylderivat des Piperonerylamidoxims beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (A., MAL.). — Krystalle (aus Benzol). F: 110° (MAR.), 116—117° (A., MAL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in siedendem Petroläther, unlöslich in Wasser (MAR.; A., MAL.). Unlöslich in Kalilauge (A., MAL.).

2. **3-Methyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan**  $C_{10}H_8O_3N_2 =$  
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Aus dem Diacetat des  $\alpha$ -Diisonitrosoisosafröls (Bd. XIX, S. 164) beim Erwärmen mit Kalilauge (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 II, 132, 142). Aus Methyl-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan (s. u.) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelphosphor auf dem Wasserbad (A., *B.* 25, 1957; *R. A. L.* [5] 1 II, 30; *G.* 22 II, 484, 487). — Schuppen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, *Z. Kr.* 44, 648; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 606). F: 86° (A.; A., M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Essigester und Aceton, sehr leicht in Benzol (A.). Löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Kalilauge (A.). — Bei Einw. von Brom in Eisessig erhält man 3-Methyl-4-[6-brom-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan (S. 762) (LEVI, *G.* 23 II, 41). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung 3-Methyl-4-[6-nitro-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan (S. 762) (L.).

3-Methyl-4-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan-oxyl, Methyl-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan, „Isosafroläzoximsuperoxyd“  $C_{10}H_8O_4N_2 =$



B. Bei Einw. von Kaliumnitrit auf Isosafrol (Bd. XIX, S. 35) in Eisessig, neben Isosafrolpseudonitrosit (ANGELI, *B.* 24, 3995; *R. A. L.* [5] 1 II, 27, 30; *G.* 22 II, 335). Aus Isosafrolpseudonitrosit (Bd. XIX, S. 37) bei längerem Kochen mit absol. Alkohol (A., *R. A. L.* [5] 1 II, 27; *G.* 22 II, 335, 448, 468). Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diisonitrosoisosafröl (Bd. XIX, S. 164) beim Behandeln mit alkal. Kaliumferriocyanid-Lösung (A., *G.* 22 II, 476, 481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (A., *B.* 24, 3995; *G.* 22 II, 336, 447, 469). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol (A., *G.* 22 II, 336). Unlöslich in Alkaliläugen (A., *B.* 25, 1957; *G.* 22 II, 448, 469). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung je nach den Bedingungen Piperonylsäure,

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

3.4-Methylendioxy-phenylglyoxylsäure (A., B. 25, 1957; R. A. L. [5] 1 II, 27, G. 22 II, 448, 471) oder Methylfuroxancarbonsäure (S. 707) (A., B. 26, 594; G. 23 I, 437, 440). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid entsteht Piperonylsäurenitril (A., G. 22 II, 448). Beim Kochen mit Zink in überschüssigem Eisessig erhält man 3.4-Methylendioxy-propiofenon (Bd. XIX, S. 130) und geringe Mengen einer Verbindung  $C_{10}H_{10}O_4N_2$  (s. u.) (A., B. 25, 1958; G. 22 II, 473, 474). Beim Behandeln mit Zink in alkoh. Essigsäure bildet sich je nach den Bedingungen  $\alpha$ -Diisnitrosobisoxazol (Bd. XIX, S. 164) (A., B. 25, 1959; G. 22 II, 475) oder die Verbindung  $C_{10}H_{10}O_4N_2$  (s. u.) (A., G. 22 II, 483). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelphosphor auf dem Wasserbad erhält man 3-Methyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furan (A., B. 25, 1957; R. A. L. [5] 1 II, 30; G. 22 II, 484, 486). Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad Methyl-[6-brom-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (s. u.) (A., G. 22 II, 473). Ist gegen mäßig starke Säuren und Phosphorpentachlorid beständig (A., B. 25, 1957; G. 22 II, 469); verkohlt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr erst oberhalb  $160^\circ$  (A., G. 22 II, 469). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung Methyl-[6-nitro-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (s. u.) (A., G. 22 II, 471). Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge erhält man 3-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-isoxazol-(4-oxim) (S. 553) (A., B. 25, 1962; R. A. L. [5] 1 II, 30; G. 22 II, 487). Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $210^\circ$  nicht verändert (A., B. 25, 1957; G. 22 II, 448, 469). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus (A., G. 22 II, 469, 470).

Verbindung  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ . Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (ANGELL, B. 25, 1959; G. 22 II, 483). — B. Man trägt in eine siedende Lösung von 3 g Methyl-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan in  $40\text{ cm}^3$  Alkohol 6 g Zinkstaub ein und fügt dann allmählich 3 g Eisessig hinzu (A., G. 22 II, 483). Entsteht in geringer Menge neben 3.4-Methylendioxy-propiofenon aus Methyl-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan beim Kochen mit Zink und überschüssigem Eisessig (A., B. 25, 1958; G. 22 II, 473). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $180^\circ$ . Löslich in konz. Säuren; fällt aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief blavioletter Farbe.

3-Methyl-4-[6-brom-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan  $C_{10}H_8O_4N_2Br = H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3Br\cdot C\overset{\text{N}\cdot O\cdot\text{N}}{\parallel}-C\cdot CH_3$ . B. Aus 3-Methyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furan beim Behandeln mit Brom in Eisessig (LEVI, G. 23 II, 41). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $120^\circ$  bis  $121^\circ$ . Unlöslich in Kalilauge.

3-Methyl-4-[6-brom-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan-oxyd, Methyl-[6-brom-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan  $C_{10}H_8O_4N_2Br = H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3Br\cdot C\overset{\text{N}\cdot O\cdot\text{N}\cdot O}{\parallel}-C\cdot CH_3$  oder  $H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3Br\cdot C\overset{O\cdot\text{N}\cdot O\cdot\text{N}}{\parallel}-C\cdot CH_3^1$ . B. Aus Methyl-

[3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (S. 761) beim Erwärmen mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (ANGELL, G. 22 II, 473). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, Z. Kr. 44, 647; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 603). F:  $115^\circ$  (A.). Löslich in Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (A.). — Bei der Reduktion mit Zink in alkoh. Essigsäure erhält man  $\alpha$ -Diisnitrosobisoxazol (Bd. XIX, S. 164) (LEVI, G. 23 II, 39).

3-Methyl-4-[6-nitro-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan  $C_{10}H_8O_4N_3 = H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3(NO_2)\cdot C\overset{\text{N}\cdot O\cdot\text{N}}{\parallel}-C\cdot CH_3$ . B. Aus 3-Methyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furan beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung (LEVI, G. 23 II, 41). — Prismen (aus Alkohol), Krystalle (aus Chloroform + Essigester). Triklin pinakoidal (BOERIS, Z. Kr. 44, 648; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 607). F:  $101-102^\circ$  (L.).

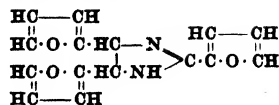
3-Methyl-4-[6-nitro-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan-oxyd, Methyl-[6-nitro-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan  $C_{10}H_8O_4N_3 = H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3(NO_2)\cdot C\overset{\text{N}\cdot O\cdot\text{N}\cdot O}{\parallel}-C\cdot CH_3$  oder  $H_2C<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3(NO_2)\cdot C\overset{O\cdot\text{N}\cdot O\cdot\text{N}}{\parallel}-C\cdot CH_3^1$ . B. Aus Methyl-[3.4-methylendioxy-phenyl]-

furoxan (S. 761) beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung mit Wasser (ANGELL, G. 22 II, 471). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F:  $144^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 6-Nitropiperonylsäure. — Löst sich in siedender Kalilauge mit gelblicher Farbe, die bei längerem Kochen über Rot in Purpurrot umschlägt.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

B. Stammkerne  $C_nH_{2n-18}O_8N_2$ .

1. 2,4,5-Tri- $\alpha$ -furyl- $\Delta^2$ -imidazolin,  
Furfurin und Isofurfurin  $C_{15}H_{13}O_8N_2$ ,  
s. nebenstehende Formel.



a) Furfurin (Furin)  $C_{15}H_{13}O_8N_2 = \begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_7 \cdot \text{HC} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{OC}_4\text{H}_7 \cdot \text{HC} - \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{H}_2\text{O} \end{array}$  B. Aus Furfural

beim Einleiten von trockenem Ammoniak bei 110–120° (BERTAGNINI, A. 58, 128). Aus Furfuramid (Bd. XVII, S. 281) beim Kochen mit verd. Kalilauge (FOWNES, A. 54, 59, 64; SCHIFF, B. 10, 1188; G. 7, 414; BAHRMANN, J. pr. [2] 27, 313) oder beim Erhitzen für sich auf 110° bis 120° (BERT.; BAHR.). — Geruchlos und nahezu geschmacklos (F., A. 54, 60). Nadeln (aus Wasser oder Äther) (F., A. 54, 60). Rhombische Prismen (DAUBER, A. 74, 204; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 493). F: 116° (SCHIFF, B. 10, 1188; G. 7, 415; BAHR., J. pr. [2] 27, 313; DELÉPINE, C. r. 126, 343; Bl. [3] 19, 175). 1 Tl. löst sich bei 100° in ca. 135 Tln. Wasser (F., A. 54, 60), bei 8° in ca. 4800 Tln. (STENHOUSE, A. 74, 291). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther (F., A. 54, 61; SCH., G. 7, 415). Leicht löslich in verd. Säuren (F., A. 54, 61). Reagiert alkalisch in wädriger und alkoholischer Lösung (F., A. 54, 59, 61). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1810,3 kcal/Mol (DE., C. r. 126, 344).

Furfurin liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol N,N'-Difurfuryliden- $\alpha,\alpha'$ -di- $\alpha$ -furyl-äthylendiamin (Bd. XIX, S. 333) (GROSSMANN, B. 22, 2305). Zersetzt sich bei Einw. von Perjodsäure unter Ausscheidung von Jod (BÖDEKER, A. 71, 64). Gibt in schwefelsaurer Lösung beim Behandeln mit einer konz. Lösung von Kaliumnitrit eine Verbindung  $C_{20}H_{17}O_{15}N_5$  (S. 764) (SCHIFF, B. 10, 1189; G. 7, 416; S. 76); die gleiche Verbindung entsteht beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von Furfurinsulfat (SCH., B. 10, 1190; G. 7, 417). Bei Einw. einer verd. Lösung von Kaliumnitrit auf eine verd. Lösung eines Furfurinsalzes entsteht N-Nitroso-furfurin (S. 764) (SCH., G. 8, 76). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (SCH., B. 10, 1188; G. 7, 415) oder bei Einw. von Acetylchlorid in absol. Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BAHRMANN, J. pr. [2] 27, 314) N-Acetyl-furfurin. Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in absol. Äther und nachfolgenden Erwärmen in Alkohol eine nicht näher beschriebene chlorfreie Verbindung [Nadeln; F: ca. 290° (Zers.)] und salzsaures Furfurin (BAHR., J. pr. [2] 27, 316). Liefert beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther Furfurin-N-carbonsäureäthylester (BAHR., J. pr. [2] 27, 318). — Physiologische Wirkung (als Acetat): BACCHETTI, J. 1855, 562.

$C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (BAHRMANN, J. pr. [2] 27, 314), leicht löslich in Wasser; schwer löslich in überschüssiger Salzsäure (FOWNES, A. 54, 61). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Löslich in 26 Tln. Wasser (DAVIDSON, J. 1855, 559). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Löslich in 55 Tln. Wasser, löslich in Alkohol und Äther (DAV., J. 1855, 559). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Unangenehm salzig und bitter schmeckende Prismen (BÖDEKER, A. 71, 63). Rhombisch (DAUBER, A. 71, 67; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 498). Schmilzt zwischen 150–160° (Bö.). Explodiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Bö.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Bö.). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Prismen oder Tafeln. F: 100° (DAV., J. 1855, 559). Sehr leicht löslich in Wasser (DAV.; SVANBERG, BERGSTRAND, J. 1855, 560; J. pr. [1] 66, 230), schwerer in Alkohol und Äther; schwer löslich in verd. Schwefelsäure; verwirrt an der Luft (SV., BERG.). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ . Orangegelbes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (DAV., J. 1855, 559). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{HNO}_3$ . Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, A. 74, 283). Rhombisch bipyramidal (MILLER, A. 74, 293; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 497). Verhalten beim Erhitzen: DELÉPINE, Bl. [3] 19, 175; STRAIN, Am. Soc. 52 [1930], 1219. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in überschüssiger Salzsäure (FOWNES, A. 54, 63). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Blätter. Schmilzt zwischen 200–215° (SV., BERG., J. pr. [1] 66, 232). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (SV., BERG., J. 1855, 560; J. pr. [1] 66, 232). —  $2C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Prismen. Zersetzt sich oberhalb 135° (SV., BERG., J. pr. [1] 66, 232). Leicht löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther (SV., BERG., J. 1855, 561; J. pr. [1] 66, 232). —  $3C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Prismen. Zersetzt sich oberhalb 125° (SV., BERG., J. pr. [1] 66, 233). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (SV., BERG., J. 1855, 561; J. pr. [1] 66, 233). Ist an der Luft beständig (SV., BERG., J. pr. [1] 66, 233). —  $C_{15}H_{13}O_8N_2 + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SV., BERG., J. pr. [1] 66, 233). —  $2C_{15}H_{13}O_8N_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Hellgelbe Nadeln (ST., A. 74, 283). Verkohlt beim Erhitzen (F., A. 54, 62). Schwer löslich (F., A. 54, 62). — Acetat. Sehr leicht löslich (F., A. 54,



64). — Oxalat  $C_{15}H_{11}O_5N_2 + C_2H_2O_4$ . Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., A. 54, 63).

Verbindung  $C_{30}H_{27}O_{15}N_2$ . B. Aus Furfurin in schwefelsaurer Lösung beim Behandeln mit einer konz. Lösung von Kaliumnitrit (SCHIFF, B. 10, 1189; G. 7, 416; S. 76). Aus Furfurinsulfat in Alkohol beim Einleiten nitroser Gase (SCH., B. 10, 1190; G. 7, 417). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 94–95° (SCH., B. 10, 1189; G. 7, 416). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol (SCH., B. 10, 1189; G. 7, 416). —  $2C_{30}H_{27}O_{15}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther (SCH., B. 10, 1190; G. 7, 417).

N-Äthyl-furfurin  $C_{17}H_{15}O_3N_2 = \begin{array}{c} OC_4H_3 \cdot HC \text{---} N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC_4H_3 \cdot HC \cdot N(C_2H_5) \end{array} > C \cdot C_4H_3O$ . B. Aus Furfurin beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° und Behandeln des entstandenen Hydrojodids mit Silberoxyd (DAVIDSON, J. 1855, 559). — Sirup mit 1 H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $C_{17}H_{15}O_3N_2 + HI$ . Prismen. 1 Tl. löst sich in 36 Tln. Wasser; noch leichter löslich in Alkohol und Äther. —  $2C_{17}H_{15}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ .

N-Isoamyl-furfurin  $C_{30}H_{22}O_3N_2 = \begin{array}{c} OC_4H_3 \cdot HC \text{---} N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC_4H_3 \cdot HC \cdot N(C_5H_{11}) \end{array} > C \cdot C_4H_3O$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Furfurin beim Behandeln mit Isoamyljodid (DAVIDSON, J. 1855, 560). —  $C_{30}H_{22}O_3N_2 + HI$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $2C_{30}H_{22}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

N-Acetyl-furfurin  $C_{17}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} OC_4H_3 \cdot HC \text{---} N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC_4H_3 \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3) \end{array} > C \cdot C_4H_3O$ . B. Aus Furfurin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, B. 10, 1188; G. 7, 415) oder bei Einw. von Acetylchlorid in absol. Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BAHRMANN, J. pr. [2] 27, 314). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250° (Zers.) (SCH.), 248° (Zers.) (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (SCH.), leicht löslich in heißem Eisessig (B.). — Wird durch schmelzendes Alkali und durch konz. Salpetersäure zerstört (SCH.). Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig die Verbindung  $C_{17}H_{14}O_4N_2Br_2$  [gelbliches Pulver; löslich in Eisessig, wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt; leicht löslich in Alkohol unter Zersetzung] (SCH.).

Furfurin-N-carbonsäureäthylester  $C_{18}H_{16}O_5N_2 = \begin{array}{c} OC_4H_3 \cdot HC \text{---} N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC_4H_3 \cdot HC \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} > C \cdot C_4H_3O$ . B. Aus 2 Mol Furfurin beim Behandeln mit 1 Mol Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther (BAHRMANN, J. pr. [2] 27, 318). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser.

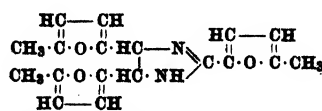
N-Nitroso-furfurin  $C_{15}H_{11}O_4N_2 = \begin{array}{c} OC_4H_3 \cdot HC \text{---} N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC_4H_3 \cdot HC \cdot N(NO) \end{array} > C \cdot C_4H_3O$ . B. Aus der sehr verd. Lösung eines Furfurinsalzes bei Einw. einer verd. Lösung von Kaliumnitrit (SCHIFF, G. 8, 76; B. 11, 1250). — Goldgelbe Krystalle (aus Äther). Triklin (PANEbianco, G. 8, 77 Anm. 1). F: 112° (SCH.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH., G. 8, 77).

b) *Isosfurfurin (Isosfurin)*  $C_{15}H_{11}O_3N_2 = \begin{array}{c} OC_4H_3 \cdot HC \text{---} N \\ | \quad \quad \quad | \\ OC_4H_3 \cdot HC \cdot NH \end{array} > C \cdot C_4H_3O$ . B. Aus Furfurin nach der von JAPP, MOIR (Soc. 77, 637) für die Darstellung von Isoamarin aus Amarin (Bd. XXIII, S. 308) beschriebenen Methode (MILLINGTON, HIBBERT, Pr. chem. Soc. No. 226; Chem. N. 82, 46; vgl. dagegen STRAIN, Am. Soc. 52 [1930], 1217). — Nadeln (aus Wasser). F: 143° (M., H.). —  $AgC_{15}H_{11}O_3N_2$  (M., H.). —  $2C_{15}H_{11}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$  (M., H.).

## 2. 2.4.5-Tris-[5-methyl-furyl-(2)]-Δ<sup>2</sup>-imid-

azolin („Methylfurfurin“)  $C_{12}H_{10}O_3N_2$ , siehe nebenstehende Formel. B. Aus dem Hydramid des 5-Methylfurfurols (Bd. XVII, S. 289) beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad (BIELER, TOLLENS, A. 258, 123).

— Amorph. Löslich in Alkohol. —  $2C_{12}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. — Oxalat  $C_{12}H_{10}O_3N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln.



## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Monoxy-Verbindungen.

**3-Methyl-4-[3-oxy-4.5-methylendioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol**  
**3-Methyl-4-[3-oxy-4.5-methylendioxy-phenyl]-furan**  $C_{10}H_8O_4N_2 =$   

$$H_3C < \overset{O}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\text{O}}} > C_6H_4(OH) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$

**3-Methyl-4-[3-methoxy-4.5-methylendioxy-phenyl]-furan-oxyl, Methyl-[3-methoxy-4.5-methylendioxy-phenyl]-furoxan**, „Diisonitrosoisomyristicin-peroxyd“  $C_{11}H_{10}O_5N_2 =$   

$$H_3C < \overset{O}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N} : O}{\text{O}}} > C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$
 oder

$$H_3C < \overset{O}{\underset{O : \text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\text{O}}} > C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3^1$$
 . B. Aus Isomyristicin (Bd. XIX, S. 76) beim Behandeln mit salpetriger Säure (RIMINI, G. 34 II, 293). Aus Diisonitrosoisomyristicin (Bd. XIX, S. 214) bei Einw. von alk. Kaliumferricyanid-Lösung (R.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 103°. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung Diisonitrosoisomyristicin.

### B. Dioxy-Verbindungen.

**3-Methyl-4-[2.5-dioxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol**,  
**3-Methyl-4-[2.5-dioxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan**  $C_{10}H_8O_5N_2 =$   

$$H_3C < \overset{O}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\text{O}}} > C_6H_4(OH)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$

**3-Methyl-4-[2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol**,  
**3-Methyl-4-[2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan**  $C_{11}H_{10}O_5N_2 =$   

$$H_3C < \overset{O}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\text{O}}} > C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$
 . B. Aus Methyl-[2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (s. u.) beim Kochen mit Zinn in wäbrig-alkoholischer Salzsäure (ANGELI, BAROLOTTI, G. 22 II, 498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

**3-Methyl-4-[2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan-oxyl, Methyl-[2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan**, „Diisonitrosoisocapiol-peroxyd“  $C_{12}H_{12}O_6N_2 =$   

$$H_3C < \overset{O}{\underset{\text{N} \cdot O \cdot \text{N} : O}{\text{O}}} > C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$
 oder

$$H_3C < \overset{O}{\underset{O : \text{N} \cdot O \cdot \text{N}}{\text{O}}} > C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3^1$$
 . B. Aus Isocapiol (Bd. XIX, S. 85) in heißem Eisessig beim Behandeln mit einer konz. Lösung von Kaliumnitrit (ANGELI, B. 24, 3995; A., BAROLOTTI, G. 22 II, 496). Aus  $\alpha$ -Diisonitrosoisocapiol (Bd. XIX, S. 241) bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in verdünnter alkalischer Lösung (A., B., G. 22 II, 504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170° (A., B.). Schwer löslich in heißem Alkohol (A., B.). — Beim Kochen mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhält man Methylfuroxancarbonsäure (S. 707) (A., B., G. 22 II, 499; vgl. A., B. 26, 593; G. 23 I, 437). Gibt beim Kochen mit Zinn in wäbrig-alkoholischer Salzsäure 3-Methyl-4-[2.5-dioxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furan (A., B., G. 22 II, 498). Beim Kochen mit Zink in alkoh. Essigsäure entsteht  $\alpha$ -Diisonitrosoisocapiol (Bd. XIX, S. 241) (A., B., G. 22 II, 502). Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessig auf 50—60° Methyl-[6-brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan (A., B., G. 22 II, 506). Beim Schütteln mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung erhält man Methyl-

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

[6-nitro-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan (A., B., *G.* 22 II, 505). Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 3-[2.5-Dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim (S. 554) (A., B., *G.* 22 II, 498).

**3-Methyl-4-[6-brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan-oxyl,**  
**Methyl-[6-brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan**  $C_{12}H_{11}O_6N_2Br =$   
 $H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6Br(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \\ N \cdot O \cdot N : O \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  oder  $H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6Br(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \\ O : N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  <sup>1)</sup>. B. Aus

Methyl-[2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan beim Erwärmen mit Brom und Eisessig auf 50—60° (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 II, 506). — Bläugelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 131° (A., B.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (A., B.). — Liefert beim Kochen mit Zink in alkoh. Essigsäure Diisonitrosobromisopropyl (Bd. XIX, S. 242) (A., B.). Beim Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge erhält man 3-[6-Brom-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim (S. 554) (A., B. 25, 1963; *R. A. L.* [5] 1 II, 31; A., B., *G.* 22 II, 507).

**3-Methyl-4-[6-nitro-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan-oxyl,**  
**Methyl-[6-nitro-2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan**  $C_{12}H_{11}O_6N_3 =$   
 $H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \\ N \cdot O \cdot N : O \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  oder  $H_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \\ O : N \cdot O \cdot N \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  <sup>1)</sup>. B.

Aus Methyl-[2.5-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-phenyl]-furoxan (S. 765) beim Schütteln mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 II, 505). — Bläugelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BOERIS, *Z. Kr.* 44, 649; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 611). F: 122—123° (A., B.).

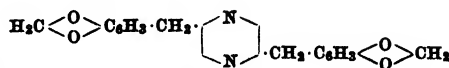
<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

## 24. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 40, 2N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_n H_{2n-24} O_4 N_2$ .

**2.5-Bis-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-pyrazin, 2.5-Dipiperonyl-pyrazin**  
 $C_{30}H_{18}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf salzsaures Aminomethyl-piperonyl-keton (Bd. XIX, S. 338) (ANGELI, RIMINI, G. 25 II, 212). — Nadeln (aus Benzol). F: 155—156°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die rasch in Braun übergeht.



#### B. Stammkerne $C_n H_{2n-30} O_4 N_2$ .

##### 1. 2-Phenyl-4.5-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-imidazol (Piperil-

benzolin)  $C_{33}H_{18}O_4N_2$  = 
$$\begin{array}{c} H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} \\ H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array} \end{array} \cdot C_6H_5. \quad B. \text{ Beim Einleiten von Am-}$$

moniak in eine alkoh. Lösung von Piperil (Bd. XIX, S. 450) und Benzaldehyd bei 60—70° (NOWOSIELSKI, C. 1907 I, 1798). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 251—253°. — Oxydiert sich in alkoholisch-alkalischer Lösung an der Luft unter Lichterscheinung zu Piperonylsäure, Benzoesäure und Ammoniak. —  $C_{33}H_{18}O_4N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). —  $2C_{33}H_{18}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Tiefgelber, krystallinischer Niederschlag.

##### 2. 6-Phenyl-3.4-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-1.2-dihydro-pyridazin

$C_{34}H_{20}O_4N_2$  = 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} CH \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3 \\ HN \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} CH_2$$

##### 1.6-Diphenyl-3.4-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-1.2-dihydro-pyridazin

$C_{30}H_{22}O_4N_2$  = 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} CH \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} CH_2. \quad B. \text{ Beim Aufkochen von ms-Phenacyl-}$$

desoxypiperoin (Bd. XIX, S. 452) mit Phenylhydrazin und Eisessig (SMITH, A. 289, 325). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

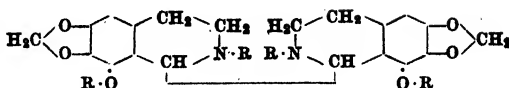
<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Dioxy-Verbindungen.

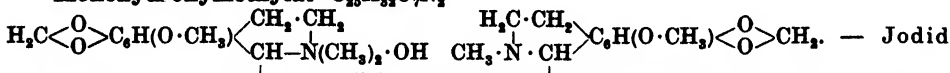
#### 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6N_2$ .

1. Bis-[8-oxy-6.7-methylen-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]- (1)  $C_{20}H_{20}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R=H$ ).



Bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]- (1), 1.1'-Bis-hydrokotarnin, Bihydrokotarnin  $C_{24}H_{28}O_6N_2$ , s. obenstehende Formel ( $R=CH_3$ ). Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (FREUND, REITZ, B. 39, 2232). — B. Durch reduzierende Einw. der aus Magnesium und Methylenchlorid, Äthylenbromid, Acetylentetrachlorid, Acetylentetrabromid, Allyljodid oder Benzalchlorid in Äther entstehenden GRIGNARD-Lösungen auf Kotarnin (S. 475) (FREUND, B. 37, 3335; F., R., B. 39, 2231, 2234; F., KUPFER, A. 384 [1911], 18). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 163° bis 164° (F.; F., R.; F., K.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (F., R.). — Gibt mit Brom in Eisessig ein gelbliches, krystallinisches Perbromid (F., R.). Liefert mit Methyljodid ein Monojodmethylat (s. u.) (F., R.; F., K.). —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HCl + 2H_2O$ . Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 231—232° (F., R.; F., K.). 0,5 g lösen sich in 3 cm<sup>3</sup> siedendem absolutem Alkohol (F., K.). —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HBr + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 228—229° (F., K.); schmilzt wasserfrei nach F., R. bei 233—234°. 0,5 g lösen sich in 7 cm<sup>3</sup> siedendem absolutem Alkohol (F., K.). —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HI$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 234—235° (F., R.), 228—230° (F., K.). Schwer löslich in Wasser und in absol. Alkohol (F., K.). —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$ . Säulen (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 236—237° (Zers.) (F., R.).

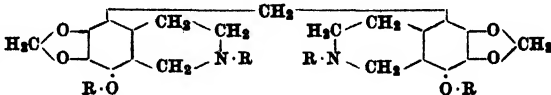
Monojodmethylat  $C_{25}H_{30}O_6N_2 =$



$C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot I$ . B. Aus 1.1'-Bis-hydrokotarnin und überschüssigem Methyljodid (FREUND, REITZ, B. 39, 2233; F., KUPFER, A. 384 [1911], 25). Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 233—234° (F., R.). Leicht löslich in verd. Essigsäure; beim Eindampfen der Lösung entsteht ein nicht näher untersuchtes, bei 196—198° schmelzendes Acetat (F., R.).

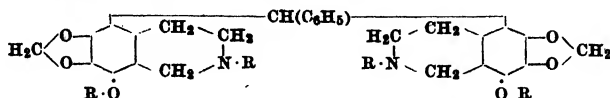
#### 2. 5.5'-Methylen-bis-[8-oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin] $C_{21}H_{22}O_6N_2$ , s. untenstehende Formel ( $R=H$ ).

5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin], 5.5'-Methylen-bis-hydrokotarnin  $C_{25}H_{30}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel ( $R=CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, Z. ang. Ch. 22, 2471; F., DAUBE, B. 45 [1912], 1183. — B. Beim Behandeln von Hydrokotarnin (S. 470) oder besser von Hydrokotarnin und Formaldehyd mit 82%iger Schwefelsäure in der Kälte (BANDOW, B. 30, 1747; F., F., D., B. 45, 1184). — Farblose Säulen (aus Alkohol). F: 211° (B.), 211—212° (F., D.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol (B.). —  $C_{25}H_{30}O_6N_2 + 2HBr$ . Nadeln oder Blättchen. F: 240—244° (F., D.), 218—220° (B.). —  $C_{25}H_{30}O_6N_2 + 2HI$ . Nadeln. F: 242° (F., D.), 227—229° (B.). —  $2C_{25}H_{30}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelber Niederschlag (B.).



## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_6N_2$ .

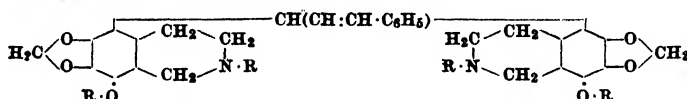
**5.5'-Benzal-bis-[8-oxy-6.7-methyldioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin]**  $C_{27}H_{26}O_6N_2$ , s. untenstehende Formel ( $R=H$ ).



**5.5'-Benzal-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methyldioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin]**, **5.5'-Benzal-bis-hydrokotarnin**  $C_{21}H_{24}O_6N_2$ , s. obenstehende Formel ( $R=CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *B.* 45 [1912], 1175. — *B.* Durch Erwärmen von Hydrokotarnin (S. 470) und Benzaldehyd mit konz. Salzsäure im Rohr auf 60–70° (KERSTEN, *B.* 31, 2101). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 229–230° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther (K.). Unlöslich in Alkaliläugen und Alkalicarbonat-Lösungen. —  $2C_{21}H_{24}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelber, flockiger Niederschlag (K.).

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_6N_2$ .

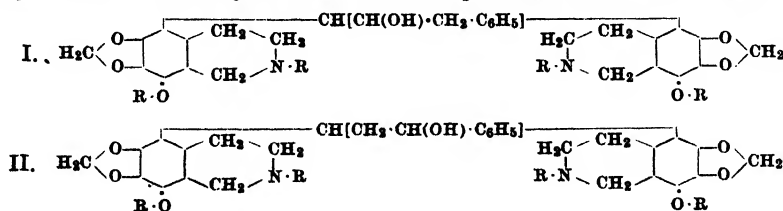
**5.5'-Cinnamal-bis-[8-oxy-6.7-methyldioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin]**  $C_{29}H_{28}O_6N_2$ , s. untenstehende Formel ( $R=H$ ).



**5.5'-Cinnamal-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methyldioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin]**, **5.5'-Cinnamal-bis-hydrokotarnin**  $C_{23}H_{26}O_6N_2$ , s. obenstehende Formel ( $R=CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *B.* 45 [1912], 1175. — *B.* Beim Behandeln von Hydrokotarnin (S. 470) und Zimtaldehyd mit 73%iger Schwefelsäure (KERSTEN, *B.* 31, 2102). — F: 139–140° (K.). —  $2C_{23}H_{26}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$  (K.).

## B. Trioxy-Verbindungen.

**5.5'-[β(oder γ)-Oxy-γ-phenyl-propyliden]-bis-[8-oxy-6.7-methylen-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin]**  $C_{29}H_{28}O_7N_2$ , Formel I oder II ( $R=H$ ).



**5.5'-[β(oder γ)-Oxy-γ-phenyl-propyliden]-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methyldioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin]**, **5.5'-[β(oder γ)-Oxy-γ-phenyl-propyliden]-bis-hydrokotarnin**  $C_{23}H_{26}O_7N_2$ , Formel I oder II ( $R=CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *B.* 45 [1912], 1175. — *B.* Beim Erwärmen von Hydrokotarnin (S. 470) und Zimtaldehyd mit konz. Salzsäure im Rohr auf 60–70° (KERSTEN, *B.* 31, 2102). — Flocken. F: 228–230° (Zers.) (K.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (K.). —  $2C_{23}H_{26}O_7N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Flocken (K.).

### III. Oxo-Verbindungen.

#### A. Monooxo-Verbindungen.

**2-Oxo-4.5-bis-[3.4-methyldioxy-phenyl]- $\Delta^4$ -imidazolin, 4.5-Bis-[3.4-methyldioxy-phenyl]-imidazon-(2)**  $C_{17}H_{11}O_4N_2 =$



(Bd. XIX, S. 453) mit Harnstoff und Eisessig (BILTZ, A. 339, 266). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 291° (kor.) unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Essigester, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

#### B. Dioxo-Verbindungen.

**Bis-[5.6-methyldioxy-indol-(2)]-indigo<sup>1)</sup>, 5.6;5'.6'-Bis-methyldioxy-indigo** („Piperonalindigo“)  $C_{18}H_{10}O_6N_2$ , s. untenstehende Formel. B. Bei der Einw. von 6-Nitro-piperonal

(Bd. XIX, S. 125) auf Aceton oder Brenztraubensäure in verd. Natronlauge (LIEBERMANN, HABER, B. 23, 1566, 1567). Aus [6-Nitro- $\alpha$ -oxy-3.4-methyldioxy-benzyl]-aceton (Bd. XIX, S. 203) durch Einw. von Natronlauge (HERZ, B. 38, 2854). — Tiefblau. In allen Lösungsmitteln schwerer löslich als Indigo; löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich fuchsinroter Farbe (L., HA.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure zunächst 5.6-Methyldioxy-isatin (S. 516), bei weiterer Einw. 6-Nitro-3.4-methyldioxy-oxanilsäure

$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}^2)$  (HERZ, B. 38, 2857, 2858; vgl. JONES, ROBINSON, Soc. 111 [1917], 908, 915).

**5.6;5'.6'-Bis-dichlormethyldioxy-indigo**  $C_{18}H_8O_6N_2Cl_4 =$

$\text{Cl}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CCl}_2$ . B. Beim Erwärmen von 5.6;5'.6'-Bis-methyldioxy-indigo mit Phosphoroxchlorid(?) auf dem Wasserbad (HAYDUCK, B. 36, 2934). — Schwarzgrüne Flocken (aus wäßr. Pyridin). Löslich in verd. Kalilauge mit tiefblauer Farbe.

<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.

<sup>2)</sup> In Bd. XIX, S. 359 entsprechend der Konstitutionsauffassung von HERZ als 5-Nitro-6-amino-piperonylsäure beschrieben.

## 25. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 O, 2 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

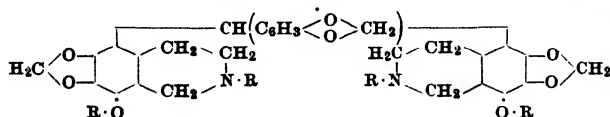
„Hexamethylentriperoxyddiamin“  $C_6H_{12}O_6N_2 = N \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot O \cdot O \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot O \cdot O \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot O \cdot O \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} N$ . Kry-

oskopische Bestimmung des Mol.-Gew. in Nitrobenzol: BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 2487. — *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Ammoniak auf Diformalperoxydhydrat (Bd. I, S. 576) (LEGLER, *B.* **18**, 3344). Beim Zufügen von 40%iger Formaldehyd-Lösung zu einer Lösung von Ammoniumsulfat in 3%igem Wasserstoffperoxyd bei 55° (B., V., *B.* **33**, 2486). — Tafeln (aus Eisessig). Explodiert heftig beim Erhitzen, Reiben oder durch Schlag (B., V.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (B., V.). — Beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht Blausäure (L.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Säuren zunächst Diformalperoxydhydrat und Ammoniak, bei weiterer Einw. Ameisensäure, Formaldehyd und Ammoniak (L.).

### II. Oxy-Verbindungen.

**5.5'-Piperonyliden-bis-[8-oxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin]**  $C_{28}H_{26}O_8N_2$ , s. untenstehende Formel (R = H).

**5.5'-Piperonyliden-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin]**, **5.5'-Piperonyliden-bis-hydrokotarnin**  $C_{32}H_{34}O_8N_2$ , s. untenstehende Formel (R = CH<sub>3</sub>). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *B.* **45** [1912], 1175. —



*B.* Beim Erwärmen von Hydrokotarnin (S. 470) und Piperonal mit konz. Salzsäure im Rohr auf 60—70° (KERSTEN, *B.* **31**, 2102). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol + Ligroin bei 202°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. —  $2C_{32}H_{34}O_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Flocken.

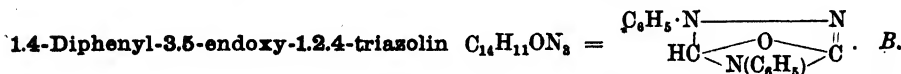
<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.



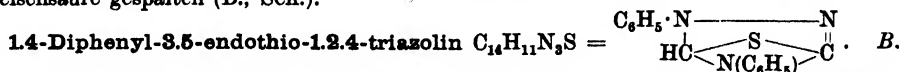
## 26. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 3 N)<sup>1</sup>.

### I. Stammkerne.

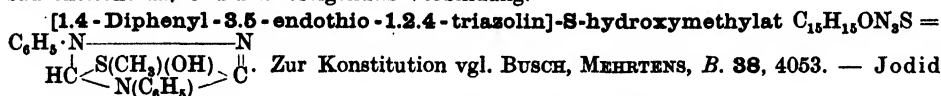
#### A. Stammkerne $C_nH_{2n-1}ON_3$ .



Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 305) auf 180° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 214, 263). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin (Bd. XXVI, S. 213) in Soda-Lösung (MARCKWALD, *B.* 25, 3112; vgl. B., HOLZMANN, *B.* 34, 334; B., *B.* 35, 974; B., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform + Alkohol). F: 256° (B., SCH.). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in heißen Mineralsäuren (M.). — Wird beim Kochen mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge in 1.4-Diphenyl-semicarbazid und Ameisensäure gespalten (B., SCH.).

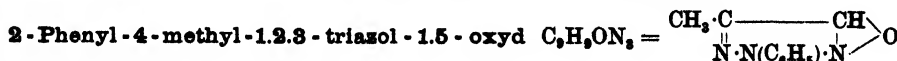
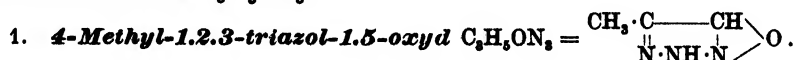


Bei 3-stdg. Erhitzen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 295) mit konz. Ameisensäure im Rohr auf 130° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 249). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 214—215°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol; indifferent gegen Säuren. — Wird beim Kochen mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge in die Komponenten gespalten. Beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf dem Wasserbad entsteht das Jodid der folgenden Verbindung.



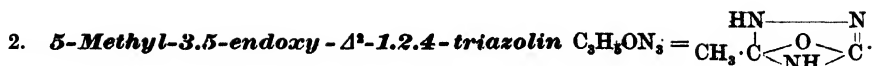
$C_{14}H_{11}SN_3 \cdot I$ . B. Beim Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf dem Wasserbad (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 250). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 243° (B., SCH.). Leicht löslich in Alkohol (B., SCH.).

#### 2. Stammkerne $C_3H_5ON_3$ .



s. Bd. XXVI, S. 23.

<sup>1</sup>) Vgl. S. 1 Anm. 1.



**1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin**  $C_{16}H_{13}N_3S =$   

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2-methyl-2.5-endothio-1.3.4-thio-diazolin (S. 740) mit Anilin auf 140—150° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 252). Beim Be-handeln von 3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil (S. 622) mit alkoh. Ammoniak (B., SCH.). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 253° (B., SCH.). Zum Schmelzpunkt vgl. a. B., RENNER, *B.* 67 [1934], 386. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (B., SCH.).

**1-Phenyl-4-benzyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin**  $C_{16}H_{13}N_3S =$   

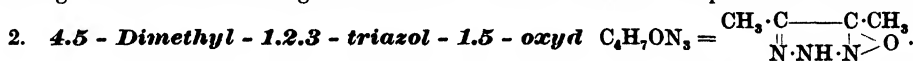
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von 3-Phenyl-2-jod-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 602) mit Benzylamin (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 256). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Chloroform). F: 205°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol.

### 3. Stammkerne $C_4H_7ON_3$ .

1. **3.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -1.2.4.5-oxtriazin, „Äthylleukazon“, „Leukazon“**  
 $C_4H_7ON_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, *A.* 353, 70, 72. — B. Aus Äthylazaurölsäure (Bd. II, S. 192) neben anderen Verbindungen: beim Erhitzen für sich (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 347); beim Kochen mit Wasser (W., *A.* 353, 70, 83) oder mit Eisessig (M., C., *A.* 214, 348); bei längerer Einw. von konz. Ammoniak (M., C., *A.* 214, 344); bei der Reduktion mit 5%igem Natriumamalgam in verd. Kalilauge (M., C., *A.* 214, 346) oder mit Schwefelwasserstoff (W., *A.* 353, 72, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157° (W., *A.* 353, 84), 158—158,5° (M., C., *A.* 214, 341). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; rötet Lackmus (M., C., *A.* 214, 342). — Bei der Oxydation mit Chrom-schwefelsäure entsteht Essigsäure (M., C., *A.* 214, 343). — Die wäbr. Lösung gibt mit Ferri-chlorid eine rotbraune Färbung (M., C., *A.* 214, 342). — Salze: M., C., *A.* 214, 342. —  $2C_4H_7ON_3 + H_2SO_4$ . Prismen (aus Alkohol). F: 161,5°. —  $\text{Ba}(C_4H_7ON_3)_2$ . Hygroskopisches Pulver. —  $C_4H_7ON_3 + AgNO_3$ . Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser.

**4-Oxy-3.6-dimethyl-1.2.4.5-oxtriazin, „Oxyleukazon“**  $C_4H_7O_2N_3 =$   

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{N}(\text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$$
 B. Beim Kochen von Äthylloxazaurölsäure (Bd. II, S. 193) mit Wasser (WIELAND, *A.* 353, 103). — Krystalle (aus 80%/igem Methanol). F: 150° (schwache Zersetzung). Verpufft beim Erhitzen. Löst sich in Soda-Lösung unter Aufbrausen. Bildet mit Säuren und Alkalilaugen hygroskopische Salze. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Wird durch Permanganat zersetzt. — Natriumsalz. Verpufft beim Erhitzen.



**2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1.5-oxyd**  $C_{10}H_{11}ON_3 =$  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$
  
 s. Bd. XXVI, S. 27.

### 4. Stammkerne $C_6H_5ON_3$ .



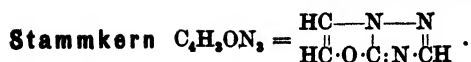
**2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-1.5-oxyd**  $C_{11}H_{13}ON_3 =$   

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$
 s. Bd. XXVI, S. 31.



**2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-3.4-oxyd**  $C_{11}H_{13}ON_3 =$   

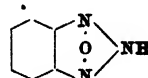
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$
 s. Bd. XXVI, S. 32.

B. Stammkerne  $C_nH_{2n-5}ON_3$ .

Verbindung  $C_4H_5N_3S = \begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH} \end{array}$  s. bei 3-Nitroso-thiazolon-(2)-methyylimid, S. 156.

C. Stammkerne  $C_nH_{2n-7}ON_3$ .

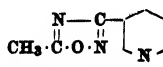
Benztriazolin-1.3-oxyd  $C_8H_5ON_3$ , s. nebenstehende Formel.



2-Phenyl-benztriazolin-1.3-oxyd  $C_{13}H_9ON_3 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5$ . Vgl. 2-Phenyl-benztriazolin-1-oxyd, Bd. XXVI, S. 39.

D. Stammkerne  $C_nH_{2n-9}ON_3$ .1. Stammkerne  $C_8H_7ON_3$ .

1. 5-Methyl-3-β-pyridyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-nicotenylamidoxim  $C_8H_7ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus O-Acetyl-nicotenylamidoxim (Bd. XXII, S. 41) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser (MICHAELIS, B. 24, 3441). — F: 100°. Löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilauge. — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.



2. 5-Phenyl-3.5-endoxy-Δ<sup>1</sup>-1.2.4-triazolin  $C_8H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{HN} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N} \end{array} \cdot \text{C}_6H_5$

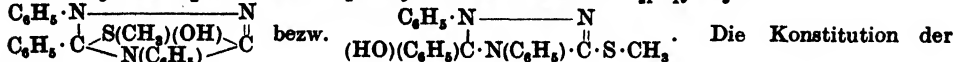
4-Methyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{15}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \end{array} \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid mit überschüssigem Benzaldehyd auf 170° (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, B. 37, 2332). Beim Behandeln von 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 606) mit Methylamin in verd. Alkohol (B., O., W.). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Alkohol). Verwittet an der Luft. F: 242–243°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Chloroform.

4-Äthyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{15}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \end{array} \cdot C_6H_5$ . B. Beim Behandeln von 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 606) mit Äthylamin in verd. Alkohol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 227). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 232°. Fast unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform.

1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{26}H_{19}N_3S = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \end{array} \cdot C_6H_5$

B. Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 120–160° (BUSCH, HOLZMANN, B. 24, 324, 332) oder beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in wenig Alkohol (B., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 220). Beim Erwärmen von 5-Phenylimino-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolidin (S. 640) mit Alkohol (B., RIDDER, B. 30, 853). Bei längerem Erhitzen von 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (S. 741) mit Anilin auf 150–160° (B., K., SCH.). — Nadeln (aus überhitztem Alkohol) (B., K., SCH.). F: 334–336° (B., K., SCH.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Chloroform (B., K., SCH.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (B., K., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 210–220° in geringer Menge 1.4.5-Triphenyl-3.5-endoimino-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 366) (B., K., SCH., J. pr. [2] 67, 233).

[1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxymethylat bzw. 5-Oxy-3-methylmercapto-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin  $C_{21}H_{19}ON_3S =$



Salze entspricht der ersten, die Konstitution der Pseudobase der zweiten Formel. — Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, *B.* 38, 4053. — Das Jodid entsteht: aus 3-Methylmercapto-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 109) bei der Einw. von Jod in Chloroform (B., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 231); beim Erwärmen von 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 606) mit Anilin (B., K., SCH.); beim Kochen von 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (S. 774) mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf dem Wasserbad (B., K., SCH.). Die Pseudobase entsteht beim Behandeln des Jodids mit alkoh. Kalilauge (B., K., SCH.). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 157°; leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther (B., K., SCH.). — Das Jodid gibt bei 2-stdg. Erhitzen mit Ammoniak, Äthylamin, Anilin oder Pyridin auf 160° 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (s. o.), bei 6—7-stdg. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° erhält man 1.4.5-Triphenyl-3.5-endoimino-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 366) (B., K., SCH.). — Jodid  $C_{21}H_{19}N_3S \cdot I$ . Nadeln oder Blättchen mit Krystallalkohol (aus Chloroform + Alkohol). Verliert im Exsiccator den Alkohol und wird trübe (B., K., SCH.). F: 330° (B., K., SCH.). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform (B., K., SCH.).

[1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxyäthylat bzw. 5-Oxy-3-äthylmercapto-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin  $C_{22}H_{21}ON_3S =$



die Konstitution der Pseudobase der zweiten Formel. — Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, *B.* 38, 4053). — B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 2-Jod-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607) mit Anilin auf dem Wasserbad (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 243). Die Pseudobase entsteht beim Behandeln des Jodids mit alkoh. Kalilauge (B., Sp.). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 153°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther (B., Sp.). — Jodid  $C_{22}H_{21}N_3S \cdot I$ . Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 304° (Zers.) (B., Sp.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (B., Sp.).

4-o-Tolyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{21}H_{17}N_3S =$

$$C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N$$

$$C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S(C_6H_5)(OH) \xrightarrow{\quad} C \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S \cdot CH_3$$

B. Bei längerem Erhitzen gleicher Gewichtsteile 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (S. 741) und o-Toluidin auf 170—180° (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 221). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 249° bis 250° (Zers.).

[4-o-Tolyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxyäthylat

$$C_{22}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N$$

$$C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S(C_6H_5)(OH) \xrightarrow{\quad} C \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S \cdot C_2H_5$$

Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, *B.* 38, 4053. — B. Das Jodid entsteht aus 2-Jod-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607) und o-Toluidin (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 245). — Jodid  $C_{22}H_{19}N_3S \cdot I$ . Blättchen. F: 245°. Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform.

1-p-Tolyl-4.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{21}H_{17}N_3S =$

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \xrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N$$

$$C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S(C_6H_5)(OH) \xrightarrow{\quad} C \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S \cdot CH_3$$

B. Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-2-phenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (S. 741) mit Anilin auf 150—160° (BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] 67, 258). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 340°. Schwer löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

4-p-Tolyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{21}H_{17}N_3S =$

$$C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{\quad} N$$

$$C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S(C_6H_5)(OH) \xrightarrow{\quad} C \xrightarrow{\quad} C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} S \cdot CH_3$$

B. Analog dem 4-o-Tolyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (s. o.) (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 220). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 301—303° (Zers.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

[1-p-Tolyl-4.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxymethylat bzw. 5-Oxy-3-methylmercapto-1-p-tolyl-4.5-diphenyl-1.2.4-triazolin  $C_{22}H_{21}ON_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \xrightarrow{S(CH_3)(OH)} N \xrightarrow{C_6H_5} C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{N(C_6H_5)} C \cdot S \cdot CH_3$  bzw.  $(HO)(C_6H_5) \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ . Die Konstitution der

Salze entspricht der ersten, die Konstitution der Pseudobase der zweiten Formel. Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4053. — B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 3-p-Tolyl-2-jod-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607) mit Anilin auf dem Wasserbad (BUSCH, BLUME, J. pr. [2] 67, 261). Die Pseudobase erhält man beim Behandeln des Jodids mit siedender alkoholischer Natronlauge (BU., BLU.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°; leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Benzol, kaum löslich in Äther (BU., BLU.). — Jodid  $C_{22}H_{20}N_3S \cdot I$ . Nadeln (aus Chloroform). F: 270° (BU., BLU.).

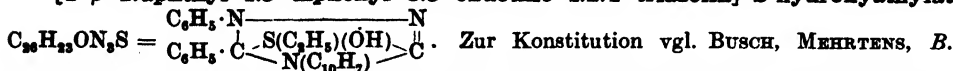
[4-p-Tolyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxyäthylat  $C_{22}H_{23}ON_3S = C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{S(C_6H_5)(OH)} N \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{N(C_6H_5)} C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4053. — B. Das Jodid entsteht analog [4-o-Tolyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-jodäthylat (S. 775) (B., SPITTA, J. pr. [2] 67, 245). — Jodid  $C_{23}H_{22}N_3S \cdot I$ . Prismen. F: 256° (Zers.) (B., Sp.).

4-Benzyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{21}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{S} N \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{N(C_6H_5)} C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 606) beim Behandeln mit Benzylamin (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 227). Beim Erwärmen von 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (S. 741) mit Benzylamin auf dem Wasserbad (B., K., SCH., J. pr. [2] 67, 217). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250°; die Nadeln wandeln sich beim Aufbewahren in ein Krystallpulver um, das aus Alkohol oder Chloroform-Alkohol in Blättchen oder Säulen krystallisiert, die bei 236° schmelzen (B., K., SCH., J. pr. [2] 67, 218). Kaum löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, erheblich leichter in Chloroform; ist indifferent gegen Säuren und Alkalilaugen (B., K., SCH., J. pr. [2] 67, 218). — Gibt beim Kochen mit Methyljodid in Methanol [4-Benzyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-jodmethylat (s. u.) (B., K., SCH., J. pr. [2] 67, 228).

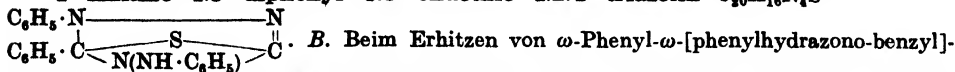
[4-Benzyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxymethylat bzw. 5-Oxy-3-methylmercapto-4-benzyl-1.5-diphenyl-1.2.4-triazolin  $C_{22}H_{21}ON_3S = C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{S(CH_3)(OH)} N \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{N(C_6H_5)} C \cdot S \cdot CH_3$  bzw.  $(HO)(C_6H_5) \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ . Die Konstitution der Salze entspricht der ersten, die Konstitution der Pseudobase der zweiten Formel. Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4053. — B. Das Jodid entsteht beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid in Methanol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] 67, 228). Die Pseudobase erhält man aus dem Jodid beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (B., K., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°; leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwerer in Äther (B., K., SCH.). — Jodid  $C_{22}H_{20}N_3S \cdot I$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 176° (B., K., SCH.).

1-p-Tolyl-4-benzyl-5-phenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{22}H_{21}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \xrightarrow{S} N \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{N(C_6H_5)} C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-p-Tolyl-2-jod-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607) und Benzylamin (BUSCH, BLUME, J. pr. [2] 67, 261). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 234°. Unlöslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, löslich in Chloroform.

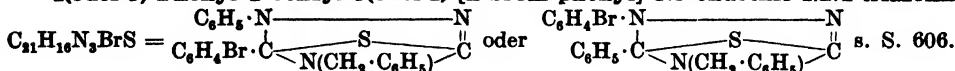
[4-α-Naphthyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxyäthylat  $C_{26}H_{23}ON_3S = C_6H_5 \cdot N \xrightarrow{S(C_6H_5)(OH)} N \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{N(C_6H_5)} C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4053. — B. Das Jodid entsteht aus 2-Jod-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (S. 607) beim Erwärmen mit α-Naphthylamin auf dem Wasserbad (B., SPITTA, J. pr. [2] 67, 245). — Jodid  $C_{26}H_{22}N_3S \cdot I$ . Gelbliche Blättchen. F: 278° (B., Sp.). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (B., Sp.).

**[4-β-Naphthyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin]-S-hydroxyäthylat**

38, 4053. — B. Das Jodid entsteht analog dem der vorhergehenden Verbindung (B., SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 245). — Jodid  $C_{38}H_{23}N_3S \cdot I$ . Gelbliche Nadeln. F: 208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**4-Anilino-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin**  $C_{30}H_{16}N_4S =$ 

B. Beim Erhitzen von ω-Phenyl-ω-[phenylhydrazono-benzyl]-dithiocarbazinsäure-methylester (Bd. XV, S. 307) über den Schmelzpunkt (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 236). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol. — Färbt sich beim Aufbewahren in Äther unter Luftzutritt oder in anderen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Quecksilberoxyd dunkelgrün. Liefert beim Behandeln mit Nitrit in angesäuerter alkoholischer Lösung ein Nitrosamin [bräunliche Nadeln].

**1(oder 5)-Phenyl-4-benzyl-5(oder 1)-[x-brom-phenyl]-3.5-endothio-1.2.4-triazolin****2. 4-Methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol-3.4-oxyd**  $C_9H_9ON_3 =$ 

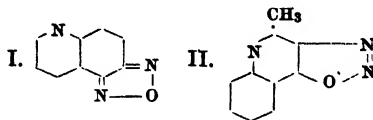
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \quad C \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ N \cdot NH \cdot N > O \end{array}$$
**4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol-3.4-oxyd**  $C_{15}H_{13}ON_3 =$ 

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \quad C \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ N \cdot N(C_6H_5) \cdot N > O \end{array}$$

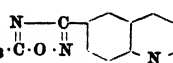
s. Bd. XXVI, S. 70.

**E. Stammkerne**  $C_nH_{2n-13}ON_3$ .**1. [Chinolino-5'6':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>,****[Chinolino-5'6':3.4-furazan]<sup>1)</sup>**  $C_9H_9ON_3$ .

Formel I. B. Aus Chinolinchinon-(5.6)-dioxim (Bd. XXI, S. 519) bei kurzem Kochen mit mäßig konzentrierter Kalilauge oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid (v. KOSTANECKI, REICHER, *B.* 24, 159). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.

**2. 2'-Methyl-[chinolino-3'4':4.5-(1.2.3-oxdiazol)]<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_7ON_3$ , Formel II. Vgl. Anhydro-[4-oxy-2-methyl-chinolin-diazohydroxyd-(3)], Bd. XXII, S. 591.**F. Stammkerne**  $C_nH_{2n-15}ON_3$ .**5-Methyl-3-[chinolyl-(6)]-1.2.4-oxdiazol**  $C_{14}H_9ON_3$ .

s. nebenstehende Formel. B. Beim Auflösen von Chinolin-carbon-säure-(6)-amidoxim in heißem Acetanhydrid (BIEDERMANN, *B.* 22, 2766). Beim Erwärmen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoximacetat mit Wasser oder Alkalilauge (B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — Liefert in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid Niederschläge. — Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

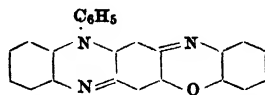


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

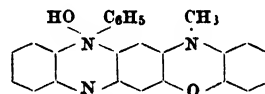


Alkohol). F: 229°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösungen fluorescieren grün. — Acetat. Rotbraune, grünglänzende Nadeln. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol in die Komponenten. Die Lösung in Alkohol zeigt orangerote Farbe und braune Fluoreszenz; die verd. Lösung fluoresciert gelb.

„Triphenoxazinphenylasin“  $C_{24}H_{15}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 12-stdg. Kochen von Aposafrafinchlorid (Bd. XXV, S. 334) mit salzsaurem o-Aminophenol und o-Aminophenol in Alkohol (O. FISCHER, GIESEN, B. 30, 2493). Neben anderen Verbindungen bei längerem Erhitzen von 3-Oxy-phenoxazon-(2) (S. 127) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in Alkohol im Rohr auf 100° (DIEFOLDER, B. 35, 2821). Neben anderen Verbindungen aus dem Nitrat des 10-Methyl-[chinoxalino-2'3':2.3-phenoxazin]-hydroxyphenylats (s. u.) beim Behandeln mit Alkalilauge (D., B. 35, 2822) oder bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des Reaktionsprodukts an der Luft (D., B. 34, 2273; vgl. D., B. 35, 2822). — Grünglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol oder Benzol), bronzeglänzende Nadeln (aus Benzoesäureäthylester oder durch Sublimation). Ist bei 330° noch nicht geschmolzen (D., B. 34, 2275). Sehr schwer löslich in Alkohol mit kirschroter, in Toluol mit gelbroter Farbe (F., G.). Leicht löslich in Eisessig; die Lösung erscheint in auffallendem Licht tief violettblau, in durchfallendem Licht rot (D., B. 35, 2822). 1 Tl. löst sich bei Siedehitze mit violettstichig roter Farbe in ca. 25 Tln. Nitrobenzol, 30 Tln. Benzoesäureäthylester, 200 Tln. Chloroform und 600 Tln. Benzol (D., B. 34, 2275). Die Lösungen fluorescieren blutrot (F., G.), die mit Ligroin versetzte Benzol-Lösung ziegelrot (D., B. 34, 2275). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe (F., G.), die beim Verdünnen mit Wasser in Violettblau übergeht (D., B. 34, 2275). Die blauen Lösungen der Salze fluorescieren rot (F., G.; D., B. 34, 2275). —  $C_{24}H_{15}ON_3 + HCl + 2H_2O$ . Grünglänzende Nadeln (D., B. 34, 2275; 35, 2822). —  $2C_{24}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Blaue Flocken. Unlöslich in Wasser (D., B. 34, 2275).



10-Methyl-[chinoxalino-2'3':2.3-phenoxazin]-hydroxyphenylat-(4'), „Methyl-triphenoxazin-phenylazoniumhydroxyd“  $C_{25}H_{16}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, SCHEDLER, *Helv.* 8 [1925], 10. — B. Das Nitrat entsteht bei 2-stdg. Erwärmen von 10-Methyl-phenoxazinchinon-(2.3) (S. 278) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in Eisessig auf dem Wasserbad und Versetzen der Lösung mit salpetersäurehaltiger Natriumnitrat-Lösung (DIEFOLDER, B. 34, 2272; vgl. D., B. 32, 3526). — Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkalilauge die vorherrschende Verbindung (D., B. 34, 2273; vgl. D., B. 35, 2822); diese entsteht auch neben anderen Verbindungen bei der Reduktion des Nitrats mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des Reaktionsprodukts an der Luft (D., B. 34, 2273). — Chlorid  $C_{25}H_{16}ON_3 \cdot Cl$ . Bronzeglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser mit violettblauer Farbe (D., B. 32, 3527). Die alkoh. Lösung fluoresciert rot. Löslich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. — Nitrat  $C_{25}H_{16}ON_3 \cdot NO_3 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 100–112° ab (D., B. 34, 2272). —  $2C_{25}H_{16}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ . Blaue Nadeln; das Pulver ist dunkelviolet. Löslich in heißem Wasser mit violettblauer Farbe (D., B. 32, 3527).



## II. Oxy-Verbindungen.

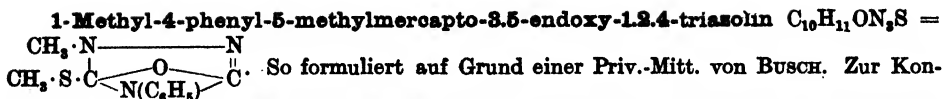
### A. Monooxy-Verbindungen.

#### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$ .

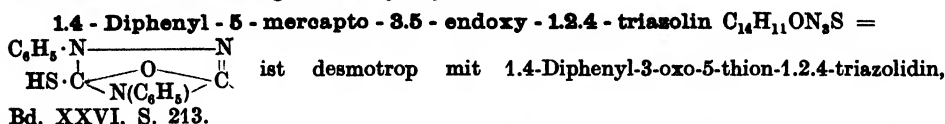
5-Oxy-3.5-endoxy- $\Delta^1$ -1.2.4-triazolin  $C_5H_4O_2N_3 = \begin{matrix} \text{HN} & \text{---} & \text{N} \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} & \text{---} & \text{C} \\ & \text{O} & \\ & \text{NH} & \end{matrix}$  ist desmotrop mit 3.5-Dioxy-1.2.4-triazolidin (Urazol), Bd. XXVI, S. 192.

1-Methyl-4-phenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin  $C_9H_8ON_3S = \begin{matrix} \text{HS} \cdot \text{C} & \text{---} & \text{C} \\ | & & | \\ \text{N} & \text{---} & \text{N} \\ & \text{O} & \\ & \text{NH} & \end{matrix}$  ist desmotrop mit 1-Methyl-4-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, Bd. XXVI, S. 213.





stitution vgl. a. B., HOLZMANN, *B.* **34**, 325, 326; B., *B.* **35**, 973. — *B.* Ein Gemisch der beiden Hydrojodide entsteht beim Erhitzen von 3-Methyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiadiazolidin (*S.* 668) mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad; man trennt die beiden Hydrojodide mit Hilfe von Chloroform (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2925). — Beim Behandeln der Hydrojodide mit starker Alkalilauge entsteht die freie Base, die sich sofort unter Abspaltung von Methylmercaptan zersetzt (M., S.). —  $2C_{10}H_{11}ON_3S + HI$ . Krystalle (aus Chloroform). F: 97° (M., S.). Leicht löslich in Wasser und heißem Chloroform. —  $C_{10}H_{11}ON_3S + HI$ . Krystalle. F: 120° (M., S.). Unlöslich in Chloroform. Geht beim Erwärmen mit Wasser in das vorangehende Hydrojodid über.



1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin  $C_{15}H_{13}ON_3S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{-----} N \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot C \text{-----} C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \quad N(C_6H_5) \end{array}$$
 *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 280) in Äther + Toluol und Lösen des Reaktionsprodukts in Wasser (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 340). Aus 1.4-Diphenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 213) beim Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat bei niedriger Temperatur (B., REINHARDT, LIMPACH, *B.* **42**, 4769) oder (in Form des Hydrojodids) bei der Einw. von Methyljodid in Alkohol oder Chloroform in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **25**, 3111; vgl. B., H.; B., *B.* **35**, 973). — Nadeln (aus Wasser). F: 185° (M.), 196—197° (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44** [1910], 229, 241). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, heißem Benzol und Wasser; löslich in Mineralsäuren (M.). — Gibt beim Erwärmen mit der berechneten Menge 0,1n-Kalilauge auf dem Wasserbad unter Entwicklung von Methylmercaptan 1.4-Diphenyl-urazol (Bd. XXVI, S. 199) (B., H.; B., M.). —  $2C_{15}H_{13}ON_3S + HI$ . Krystalle. F: 155—156° (M.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Chloroform. —  $4C_{15}H_{13}ON_3S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen. F: 186° (Zers.) (M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

1.4-Diphenyl-5-benzoylmercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin  $C_{21}H_{15}O_2N_3S =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{-----} N \\ | \quad \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \text{-----} C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \quad N(C_6H_5) \end{array}$$
 *B.* Beim Behandeln von 1.4-Diphenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 213) mit Benzoylchlorid in wäbr. Pyridin (BUSCH, REINHARDT, LIMPACH, *B.* **42**, 4768). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 189°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Benzol. — Beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge wird die Ausgangsverbindung zurückgehalten.

Bis-[1.4-diphenyl-3.5-endoxy-1.2.4-triazoliny]-(5)-disulfid  $C_{28}H_{20}O_2N_6S_2 =$   

$$\left[ \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{-----} N \\ | \quad \quad \quad | \\ -S \cdot C \text{-----} C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \quad N(C_6H_5) \end{array} \right]_2$$
 *B.* Bei der Oxydation von 1.4-Diphenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Bd. XXVI, S. 213) mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (BUSCH, REINHARDT, LIMPACH, *B.* **42**, 4768). — Gelbe bis orangegelbe Nadeln. F: 231—232° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig; ziemlich schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe, die beim Erhitzen braunorange, beim Abkühlen wieder gelb wird; sehr schwer löslich in Chloroform, kaum in Äther und Benzol.

1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endothio-1.2.4-triazolin  $C_{15}H_{13}N_3S_2 =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{-----} N \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot S \cdot C \text{-----} C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad S \quad N(C_6H_5) \end{array}$$
 *B.* Bei der Einw. von Thiophosgen auf S-Methyl-2.4-diphenylisothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 280) in Äther (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 342; B., *J. pr.* [2] **67**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 580). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, kaum in Äther und Benzol (B., H.).

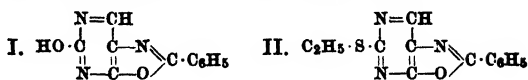
## 2. Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n-15} O_2 N_3$ .

2'-Oxy-2-phenyl-[pyrimidino-5'.4':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_{11}H_7O_2N_3$ , Formel I.

2'-Äthylmercapto-2-phenyl-[pyrimidino-5'.4':4.5-oxazol]  
 $C_{12}H_{11}ON_3S$ , Formel II. B. Aus

2-Äthylmercapto-5-benzamino-pyrimidin-(4) (Bd. XXV, S. 62) beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (JOHNSON, *Am.* **34**, 203).

— Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. Unlöslich in Natronlauge. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalilauge. Wird bei kurzem Kochen mit Salzsäure in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt. — Hydrochlorid. F: 147° (Zers.). Wird beim Erwärmen mit Wasser in die Komponenten zerlegt.



## B. Dioxy-Verbindungen.

3.5-Bis-[4-oxy-phenyl]- $\Delta^{2,3}$ -1.2.4.6-oxotriazin  $C_{14}H_{11}O_3N_3$ , Formel III.

3.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2,3}$ -1.2.4.6-thiotriazin-1-oxyd  $C_{16}H_{15}O_3N_3S$ , Formel IV(?) s. Bd. VIII, S. 73.



## III. Oxo-Verbindungen.

### A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-1} O_2 N_3$ .

1. 5-Oxo-1.2.3.4-oxotriazolin, 1.2.3.4-Oxotriazol-(5)  $\text{CHO}_2\text{N}_3 = \begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \end{array}$ .

1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-imid, 5-Imino-1.2.3.4-thiotriazolin bzw. 5-Amino-

1.2.3.4-thiotriazol  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{S} = \begin{array}{c} \text{HN} \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{S} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{S} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \end{array}$  <sup>2)</sup>. B. Bei allmählichem

Eintragen einer Natriumnitrit-Lösung in eine gekühlte wäßrige Lösung von salzsaurem Thiosemicarbazid (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2502). — Nadeln (aus Äther), Säulen (aus Methanol + Äther). Verpufft bei 128—130°. Löslich in warmen Alkohol, Eisessig, Essigester und Anilin, schwerer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Anilin in Stickstoff, Schwefel und Cyanamid. Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge Schwefel, Schwefelwasserstoff und Stickstoffwasserstoffsäure. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit Soda-Lösung oder Ammoniak. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder bei der Einw. alkoh. Brom-Lösung entsteht unter Stickstoff-Entwicklung die Verbindung  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{S}$  (s. u.). —  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{S} + \text{HCl}$ . Krystalle. Verpufft bei 96°. Sehr leicht löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

<sup>2)</sup> Ist nach OLIVERI-MANDALÀ (*G.* **44** I [1914], 672) als Thiocarbamidsäureazid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}_3$  aufzufassen.

Verbindung  $\text{CH}_2\text{N}_2\text{S}$  (vielleicht  $\text{HN}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \text{S} \end{smallmatrix}$ ) oder

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2$  (vielleicht  $\text{HN}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{S} \\ \diagup \text{S}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C}:\text{NH}$ ). Zur Konstitution vgl. FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2493. — B. Aus 1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-imid beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder beim Behandeln mit alkoh. Brom-Lösung (F., SCHANDER, B. 29, 2504, 2505). — Sehr zersetzlicher, flockiger Niederschlag (F., SCHÄ.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 180–186° (F., SCHÄ.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — Hydrobromid. Krystalle. F: 190° (Zers.) (F., SCHÄ.). Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Goldgelbe, würfelförmliche Krystalle. Zersetzt sich gegen 165° (F., SCHÄ.).

1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-methylimid, 5-Methylimino-1.2.3.4-thiotriazol bzw.

5-Methylamino-1.2.3.4-thiotriazol  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S} = \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{C}=\text{NH} \\ \text{S}:\text{N}:\text{N} \end{smallmatrix}$  bzw.  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}=\text{N}^1) \\ \text{S}:\text{N}:\text{N} \end{smallmatrix}$ .

B. Analog 1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-imid aus salzsaurem 4-Methyl-thiosemicarbazid und Natriumnitrit (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2497). — Krystalle (aus Äther). F: 96°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Stickstoff, Schwefel und 1.3.5-Trimethyl-isomelamin (Bd. XXVI, S. 250), beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Stickstoff und die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$  (s. u.).

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$  (vielleicht  $\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \text{S} \end{smallmatrix}$ ) oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2$  (vielleicht

$\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{S} \\ \diagup \text{S}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C}:\text{N}\cdot\text{CH}_3$ ). B. Beim Erwärmen von 5-Methylimino-1.2.3.4-thiotriazol mit konz. Salzsäure (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2499). — Unbeständig. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-äthylimid, 5-Äthylimino-1.2.3.4-thiotriazol bzw.

5-Äthylamino-1.2.3.4-thiotriazol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{S} = \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}=\text{NH} \\ \text{S}:\text{N}:\text{N} \end{smallmatrix}$  bzw.  $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}=\text{N}^2) \\ \text{S}:\text{N}:\text{N} \end{smallmatrix}$ .

B. Beim Behandeln von 4-Äthyl-thiosemicarbazid mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2499). — Krystalle (aus Äther). F: 66–67°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Stickstoff, Schwefel und 1.3.5-Triäthyl-isomelamin (Bd. XXVI, S. 251).

1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-allylimid, 5-Allylimino-1.2.3.4-thiotriazol bzw.

5-Allylamino-1.2.3.4-thiotriazol  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S} = \begin{smallmatrix} \text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}=\text{NH} \\ \text{S}:\text{N}:\text{N} \end{smallmatrix}$  bzw.

$\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}=\text{N}^3)$   
 $\text{S}:\text{N}:\text{N}$

B. Beim Behandeln von 4-Allyl-thiosemicarbazid mit Kaliumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2495). — Blättchen (aus Alkohol + Ligroin). F: 54°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. Löslich in konz. Salzsäure. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Stickstoff, Schwefel und Allylcyanamid bzw. 1.3.5-Triallyl-isomelamin (Bd. IV, S. 210), beim Kochen mit konz. Salzsäure in Stickstoff und die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{ClS}$  (s. u.). Bleibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unverändert. Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen Schwefel, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure.

Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{ClS}$  (vielleicht  $\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \text{S} \end{smallmatrix}$ ) oder  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$

(vielleicht  $\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{S} \\ \diagup \text{S}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$ ). B. Beim Kochen von 1.2.3.4-Thiotriazol-(5)-allylimid mit konz. Salzsäure (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2496). — Sirup. — Chloroplatinat. Oktaederähnliche Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 235°.

<sup>1)</sup> Ist nach OLIVERI-MANDALÀ (G. 44 I [1914], 672) als N-Methyl-thiocarbamidsäure-azid  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}_3$  aufzufassen.

<sup>2)</sup> Ist nach OLIVERI-MANDALÀ (G. 44 I [1914], 672) als N-Äthyl-thiocarbamidsäure-azid  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}_3$  aufzufassen.

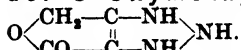
<sup>3)</sup> Ist nach OLIVERI-MANDALÀ (G. 44 I [1914], 672) als N-Allyl-thiocarbamidsäure-azid  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}_3$  aufzufassen.

2. 6-Oxo- $\Delta^2$ -dihydro-1.2.4.5-oxtriazin  $C_5H_5O_2N_3 = OC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{CH}$ .

6-Oximino- $\Delta^2$ -dihydro-1.2.4.5-oxtriazin, Isazaurolin  $C_5H_5O_2N_4 = HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \text{CH}$ . B. Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Methylazaurolsäure (Bd. II, S. 94) (WIELAND, HESS, B. 42, 4188). — Farblose Nadeln, die beim Trocknen gelblich, bei längerem Aufbewahren orange werden. Wird bei ca. 85° orangegelb und verpufft bei 112—113°. Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind farblos, die Lösungen in Alkalien orangefarbig. In stärkerer Natronlauge nicht unverändert löslich. Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° unverändert. — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Eisenchlorid zunächst eine gelbbraune Färbung, nach einiger Zeit krystallisiert eine (nicht näher untersuchte) farblose Verbindung aus. —  $C_5H_5O_2N_4 + HCl$ . Prismen (aus absol. Alkohol + etwas Äther). Zersetzt sich bei 148—150°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkoholen, sonst unlöslich.

2. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-3} O_2 N_3$ .

2'-Oxo-2.3.2'.5'-tetrahydro-[furano-3'.4':4.5-(1.2.3-triazol)]<sup>1)</sup>, Lacton der 5-Oxymethyl- $\Delta^4$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)  $C_4H_5O_3N_3 =$



Lacton der 1-Oxy-5-oxymethyl- $\Delta^4$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)  $C_4H_5O_3N_3 =$   
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N}(\text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CO} - \text{C} - \text{NH} \end{array} \text{NH}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 752.

3. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-5} O_2 N_3$ .

5-Oxo-5'-methyl-5.6-dihydro-[pyrazolo-3'.4':2.3-(1.4-oxazin)]<sup>1)</sup>, Lactam der [4-Amino-3-methyl-pyrazolyl-(5)-oxy]-essigsäure  $C_6H_7O_3N_3 =$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{NH} \end{array} \text{N}.$

Lactam der [1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolyl-(5)-oxy]-essigsäure  $C_{11}H_{11}O_3N_3 =$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{N}$ . B. Bei der Reduktion der aus Chloressigester und einem Alkalisalz des 1-Phenyl-4-nitro-3-methyl-pyrazolons-(5) erhaltenen (nicht näher beschriebenen) Verbindung  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$  (Höchstes Farb., D. R. P. 189842; C. 1908 I, 426; *Frdl.* 8, 978). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure und verd. Natronlauge.

Lactam der [1-Phenyl-4-methylamino-3-methyl-pyrazolyl-(5)-oxy]-essigsäure  $C_{13}H_{13}O_3N_3 =$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{N}$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Höchstes Farb., D. R. P. 189842; C. 1908 I, 426; *Frdl.* 8, 978). — Nadeln. F: 167—168°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Löslich in warmer Alkalilauge.

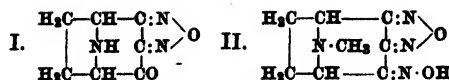
4. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-7} O_2 N_3$ .

1. 4'-Oxo-[(1.4-pyran)-2'.3':4.5-(1.2.3-triazol)]<sup>1)</sup>  $C_6H_5O_4N_3 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} - \text{O} - \text{C} : \text{N} \end{array} \text{N}^1.$

2-Phenyl-4'-phenylhydrazono-[(1.4-pyran)-2'.3':4.5-(1.2.3-triazol)]  $C_{17}H_{13}ON_3 =$   
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} - \text{O} - \text{C} : \text{N} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Diese Konstitution besitzt vielleicht die Verbindung  $C_{17}H_{13}ON_3$ , Bd. XVII, S. 558.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

**2. Anhydrid des 2.3-Dioxims des Nortropantriens-(2.3.4)  $C_7H_7O_2N_3$ , Formel I.**



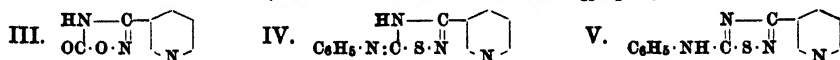
**2.3-Anhydrid des 2.3.4-Trioxims des Tropantriens-(2.3.4)  $C_8H_9O_2N_4$ , Formel II.**  
*B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das 2.4-Dioxim des Tropantriens-(2.3.4) (Bd. XXI, S. 562) in alkal. Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2705). — Nadeln. Verpufft bei ca. 185—186°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform und Äther. Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilösungen. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. —  $C_8H_9O_2N_4 + HCl$ . Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°. Fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

**Benzoat  $C_{11}H_{11}O_2N_4 = C_8H_9ON_3(C_6H_5O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ .** *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf das 2.3-Anhydrid des 2.3.4-Trioxims des Tropantriens-(2.3.4) (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2706). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 150—152°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol.

**5. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-9}O_2N_3$ .**

**5-Oxo-3- $\beta$ -pyridyl-1.2.4-oxdiazolin, 3- $\beta$ -Pyridyl-1.2.4-oxdiazolon-(5), 0.N-Carbonyl-nicotenylamidoxim  $C_7H_5O_2N_3$ , Formel III.**

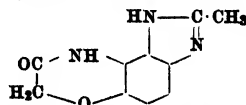
**3- $\beta$ -Pyridyl-1.2.4-thiodiazolon-(5)-anil, 5-Phenylimino-3- $\beta$ -pyridyl-1.2.4-thiodiazolin bzw. 5-Anilino-3- $\beta$ -pyridyl-1.2.4-thiodiazol  $C_{13}H_{10}N_4S$ , Formel IV bzw. V,**



bzw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Nicotenylamidoxim (Bd. XXII, S. 41) und Phenylsenföhl beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Kochen in Chloroform (MICHAELIS, *B.* 24, 3445). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 241°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilösungen.

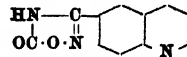
**6. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-11}O_2N_3$ .**

**5''-Oxo-2'-methyl-5''.6''-dihydro-[(imidazolo-4'5':1.2)-(1.4-oxazino-3''2'':3.4)-benzol]<sup>1)</sup>, Lactam der N<sup>3</sup>.N<sup>4</sup>-Äthenyl-[2.3.4-triaminophenoxyessigsäure]  $C_{10}H_9O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dinitro-4-acetamino-phenoxyessigsäure mit Zinn und Salzsäure (HOWARD, *B.* 30, 2105). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 243°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr schwer in Äther. Löslich in Alkalilösungen. — Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung. — Nitrat. Löslich in 750 Tln. Wasser bei 16°.**



**7. Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-15}O_2N_3$ .**

**5-Oxo-3-[chinolyl-(6)]-1.2.4-oxdiazolin, 3-[Chinolyl-(6)]-1.2.4-oxdiazolon-(5)  $C_{11}H_7O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (BIEDERMANN, *B.* 22, 2764). Beim Kochen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim-O-carbonsäureäthylester mit Alkalilauge (B.). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 155°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in Ammoniak und Alkalilösungen; wird aus der alkal. Lösung durch Säuren unverändert gefällt.**



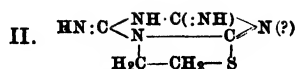
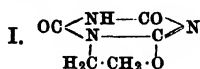
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## B. Dioxo-Verbindungen.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N_3$ .

Dioxo-Verbindung  $C_6H_5O_3N_3$ , Formel I.

Verbindung  $C_6H_7N_3S$  („Äthylenthioammelin“), Formel II, s. Bd. XXVI, S. 257.



### 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N_3$ .

#### 1. 2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-nitriloxyd,

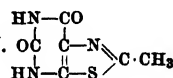
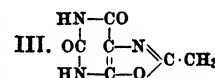
Uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd  $C_4H_2O_3N_4 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \text{CO}.$

1.3-Dimethyl-5-nitroso-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-nitriloxyd, 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd  $C_6H_4O_4N_4 =$

$\text{ON} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$  bzw.  $\text{ON} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{C}[\text{C}:\text{N}(\text{O})] \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$  s. Bd. XXV, S. 255.

#### 2. 2'.6'-Dioxo-2-methyl-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-5'.4':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>, Äthenyluramil $C_6H_5O_3N_3$ , Formel III.

2'.6'-Dioxo-2-methyl-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-5'.4':4.5-thiazol], Äthenyl-thiouramil  $C_6H_5O_3N_3S$ , Formel IV, bzw. desmotrope Formen. Kryoskopische Bestimmung

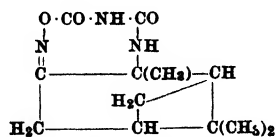


des Molekulargewichts in Resorcin: WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 733. — *B.* Beim Kochen des Ammoniumsalses des 4-Thio-uramils (Bd. XXV, S. 502) mit Acetanhydrid (E. FISCHER, *ACH.* A. 288, 167). Beim Kochen des Monoacetylderivats des Äthenyl-thiouramils (s. u.) mit Wasser (W., N., *M.* 16, 732). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 220—221° (unkorr.) (F., A.; vgl. W., N.). Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform und Essigester (W., N.). Löslich in ca. 210—220 Tln. siedendem Wasser (F., A.). Löslich in verd. Salzsäure (W., N.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Ammoniak oder beim Behandeln mit 1 Mol Natronlauge Salze der 5-[Aminoformyl-imino]-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4) (S. 337) (W., N.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entstehen 5-Acet-imino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-acetylamid und 5-Acetimino-2-methyl-thiazolin-carbonsäure-(4)-nitril (W., N.). — Gibt die Murexid-Reaktion (F., A.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$  (bei 100°). Nadeln (W., N.).

**N-Acetylderivat**  $C_6H_5O_3N_3S = C_6H_4O_3SN_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ . *B.* Beim Kochen von 4-Thio-uramil (Bd. XXV, S. 502) mit der 30—50-fachen Menge Acetanhydrid (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 730). — Blättchen (aus Acetanhydrid). Schmilzt unter Zersetzung und geringer Sublimation oberhalb 300°. Unlöslich in Chloroform; löslich in siedendem Wasser, Isoamylalkohol und Essigsäure unter teilweiser Zersetzung. Liefert beim Kochen mit Wasser Äthenyl-thiouramil. — Schmeckt zunächst intensiv süß, hinterher schwach bitter.

#### 3. Dioxo-Verbindung $C_{12}H_{11}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Beim Erwärmen von dl-Pinen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 153) mit Kaliumcyanat und Alkohol (LEACH, *Soc.* 91, 13). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure), Prismen (aus Methanol). *F.*: 238—240° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Anilin und Pyridin, sehr schwer in kaltem Wasser, Methanol und verd. Essigsäure. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Essigsäure auf höchstens 50° unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd 4.5-Dihydro-4.5-pineno-imidazol-(2)



<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(Bd. XXIV, S. 107); beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad entstehen 4.5-Dihydro-4.5-pineno-imidazolone(2) und die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  (s. u.). Beim Kochen mit 30%iger Kalilauge erhält man Kohlendioxyd, Ammoniak und dl-Nitrosopinen (Bd. VII, S. 160). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entstehen Kohlendioxyd, Ammoniak und Pinennitrolamin (Bd. XIV, S. 9). — Natriumsalz. Nadeln. —  $KC_{12}H_{10}O_2N_2$ . Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

Verbindung  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ . B. Beim Behandeln der Verbindung  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  (S. 785) mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (LEACH, Soc. 91, 17). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 300°. Löslich in heißer Essigsäure, sonst unlöslich. Unlöslich in verd. Alkaliläugen und Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure. — Spaltet beim Erhitzen auf 100° Essigsäure ab.

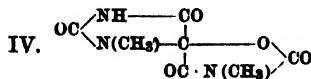
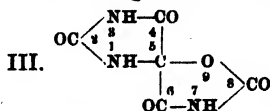
## C. Trioxo-Verbindungen.

**2.2'.6'-Trioxo-2.3.1'.2'.3'.6'-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':4.5-oxazol]<sup>1)</sup>**  
 $C_6H_4O_4N_4$ , Formel I.

**2'.6'-Dioxo-2-imino-2.3.1'.2'.3'.6'-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':4.5-thiasol] (P)** I.  $\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CO} \\ | \\ \text{OC}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{HN}-\text{C}-\text{NH} \end{array} \text{CO}$  II.  $\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CO} \\ | \\ \text{OC}-\text{C}-\text{S} \\ | \\ \text{HN}-\text{C}-\text{NH} \end{array} \text{C:NH(?)}$   
 (Urosulfinsäure)  $C_6H_4O_4N_4S$ , Formel II, bzw. desmoptrope Formen. B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Thiopseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 86) mit konz. Schwefelsäure auf 150–160° (NENCKI, B. 4, 724; 5, 45). — Krystallisiert aus heißer Salzsäure bei raschem Erkalten in kugelförmigen Aggregaten (N., B. 4, 724). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalien, schwieriger in heißer Salzsäure (N., B. 4, 724); ist eine schwache einbasische Säure; wird aus alkal. Lösung durch Kohlensäure gefällt (N., B. 5, 46). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam eine in Nadeln krystallisierende, in heißem Wasser leicht lösliche, schwefelhaltige Verbindung (N., B. 5, 46). Wird von Salpetersäure unter Gasentwicklung angegriffen (N., B. 4, 724). Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag (N., B. 4, 724). Bleibt beim Erhitzen mit Metalloxyden auch in Gegenwart von Ammoniak sowie bei 5-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert; bei länger fortgesetztem Erhitzen mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein (N., B. 5, 46). — Gibt beim Eindampfen mit Salpetersäure die Xanthin-Reaktion (N., B. 4, 724). — Kaliumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (N., B. 5, 45, 46).

## D. Tetraoxo-Verbindungen.

**[2.5-Dioxo-imidazolidin]-[2'.4'-dioxo-oxazolidin]-spiran-(4.5'), Kaffolid**  $C_7H_4O_6N_4$ , Formel III. Die angegebene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Kaffolid“ abgeleiteten Namen.

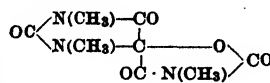


**1.7-Dimethyl-kaffolid, Apokaffein**  $C_9H_{10}O_6N_4$ , Formel IV. Zur Konstitution vgl. BILTZ, B. 43 [1910], 1620. — B. Neben Dimethylalloxan beim Behandeln von Kaffein (Bd. XXVI, S. 461) mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei höchstens 50° (MALY, ANDREASCH, M. 3, 93, 97, 100). Entsteht im Gemisch mit Hypokaffein (Bd. XXVI, S. 540) beim Einleiten von Chlor in eine stark gekühlte Lösung von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (Bd. XXVI, S. 529) in rauchender Salzsäure (E. FISCHER, A. 215, 279) sowie beim Eindampfen von 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther oder -diäthyläther (Bd. XXVI, S. 554) mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (F., B. 14, 642; A. 215, 275, 277). — Prismen (aus Wasser), Nadeln und Blättchen (aus Äther + Benzol). Rhombisch (JOHNSON, B. 43, 1625). F: 154° bis 155° (korr.) (B., B. 43, 1624). Zersetzt sich bei höherer Temperatur (F., B. 14, 642; A.

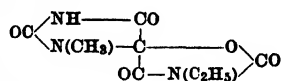
<sup>1)</sup> Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

215, 278). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff (F., B. 14, 642; A. 215, 278). Löslichkeit in Äther: B., B. 43, 1624. — Liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd Kaffursäure (Bd. XXV, S. 281) (M., A.; F., A. 215, 280). Bei der Einw. von Alkalilaugen tritt schon in der Kälte Zersetzung ein (F., B. 14, 642; A. 215, 279).

1.3.7-Trimethyl-kaffolid, Allokaffein  $C_8H_9O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, B. 43 [1910], 1601. — B. Bei der Einw. von Brom auf Kaffeinhydroxymethylat in Chloroform und nachfolgendem Behandeln des entstandenen braunen Produkts mit Wasser (E. SCHMIDT, SCHILLING, A. 228, 165, 170). Entsteht aus Kaffeinhydroxymethylat auch beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,06) unterhalb 50° (SCHM., SCHI., A. 228, 159, 170). Beim Einleiten von Chlor in eine warme, wäßrige Lösung von 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure (E. FISCHER, B. 30, 3011). In geringer Menge bei der Einw. von Brom und Alkohol auf 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (F., A. 215, 275; vgl. dagegen B., B. 43, 1603). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Krystallographisches: LUEDECKE, Ar. 228, 170; JOHNSON, B. 43, 1609; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 596. F: 208° (korr.) (F., B. 30, 3012). Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, leichter in Chloroform (SCHM., SCHI.). Löslich in ca. 60 Tln. heißem absolutem Alkohol; leicht löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; löslich in Alkalilaugen in der Kälte, in Ammoniak in der Wärme unter Zersetzung (F., B. 30, 3012). — Bleibt beim Abdampfen mit konz. Salpetersäure unverändert (F., B. 30, 3012). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Allokaffursäure (Bd. XXV, S. 282) (SCHM., SCHI., A. 228, 171; TORREY, B. 31, 2159).

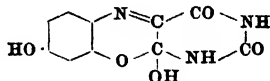


1-Methyl-7-äthyl-kaffolid, Apoäthyltheobromin  $C_8H_9O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, B. 43 [1910], 1621. — B. Aus 1-Äthyl-theobromin beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,06) bei 50° (VAN DER SLOOTEN, Ar. 235, 485; C. 1897 I, 284; R. 15, 190; POMMERHNE, Ar. 235, 490). Beim Einleiten von Chlor in eine auf -10° abgekühlte Lösung von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure in rauchender Salzsäure (E. FISCHER, A. 215, 308). Beim Eindampfen von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-diäthyläther (Bd. XXVI, S. 554) mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (F., A. 215, 307). — Tafeln (aus Wasser + etwas Alkohol). F: 137—138° (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — Über die Zersetzung beim Kochen mit Wasser vgl. F.; v. D. SL.; B., B. 43, 1621.



## E. Oxy-oxo-Verbindungen.

Lactam der 2.7-Dioxy-2-ureido-[benzo-1.4-oxazin]-carbonsäure-(3)  $C_{10}H_7O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Alloxan-[2.4-dioxy-anil]-(5), Bd. XXIV, S. 505.

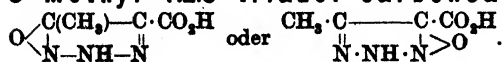


## IV. Carbonsäuren.

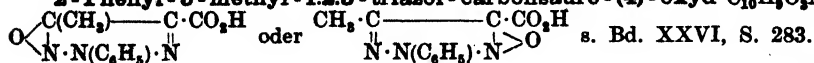
### Monocarbonsäuren.

#### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ .

5-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-oxyd  $C_4H_5O_3N_3$  =



2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-oxyd  $C_{10}H_7O_3N_3$  =





## 2. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-9} O_3 N_3$ .

**5 (bezw. 3) -  $\alpha$ -Furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3 bezw. 5)  $C_7 H_5 O_3 N_3$  =**  
 $HC \cdot O \cdot C \equiv N$   
 $HC \equiv CH \quad HN \cdot N \cdot C \cdot CO_2 H$  bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3)  $C_{13} H_9 O_3 N_3$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$

**B.** Bei der Verseifung des entsprechenden Nitrils (s. u.) in Alkohol mit starker Kalilauge (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 218). — Prismen mit 1  $C_2 H_5 O$  (aus Alkohol) oder Krystalle mit 1  $H_2 O$  (aus Wasser). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Gibt mit konz. Salzsäure ein krystallinisches Hydrochlorid. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 1-Phenyl-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5). —  $Cu(C_{13} H_9 O_3 N_3)_2 + \frac{1}{2} H_2 O$ . Grüne Nadeln. —  $AgC_{13} H_9 O_3 N_3$ . Amorph.

**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3) - methylester  $C_{14} H_{11} O_3 N_3$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$

**B.** Bei der Einw. von Methanol + Salzsäure auf die freie Säure (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 221). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 162°.

**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3) - äthylester  $C_{15} H_{13} O_3 N_3$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$

**B.** Bei der Einw. von Äthylalkohol + Salzsäure auf die freie Säure (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 221). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3) - amid  $C_{13} H_{10} O_3 N_4$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$

**B.** Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf die alkoh. Lösung des Äthylesters (s. o.) (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 221). — Blätter oder Prismen (aus Alkohol). F: 199—200°.

**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3) - nitril, 1-Phenyl-3-cyan-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol  $C_{13} H_8 ON_4$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$   
 $C_6 H_5 \cdot N \cdot N \cdot C \cdot CN$  **B.** Bei der Oxydation von Furfurylidenoxamidssäure-nitril-phenylhydrazon (Bd. XVII, S. 279) mit Eisenchlorid in Alkohol (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 218). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°.

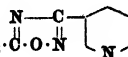
**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-carbonsäure - (3) - amidoxim  $C_{13} H_{11} O_4 N_3$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$  **bezw.**  $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$   
 $C_6 H_5 \cdot N \cdot N \cdot C \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$  **bezw.**  $C_6 H_5 \cdot N \cdot N \cdot C \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$  **B.** Aus dem Nitril (s. o.) und Hydroxylamin in Alkohol (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 223). — Prismen (aus Alkohol). F: 190°.

**1-Phenyl-5- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol-thiocarbonsäure - (3) - amid  $C_{13} H_{10} ON_3 S$  =**  
 $OC_6 H_5 \cdot C \equiv N$  **B.** Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Nitrils (s. o.) (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 222). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

## 3. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-11} O_3 N_3$ .

**$\beta$ -[3- $\beta$ -Pyridyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure**

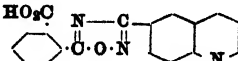
$C_{10} H_9 O_3 N_3$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von  $HO_2 C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N$  mit 1 Mol Nicotenyamidoxim (Bd. XXII, S. 41) mit 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid auf 100° (MICHAELIS, *B.* 24, 3443). — Krystalle (aus Wasser). F: 178°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Silbersalz. Nadeln.



## 4. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-25} O_3 N_3$ .

**5-[2-Carboxy-phenyl]-3-[chinolyl-(6)]-1.2.4-ox-**

**diazol  $C_{19} H_{11} O_3 N_3$ , s. nebenstehende Formel. B.** Beim Verschmelzen von 1 Mol Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim mit 1 Mol Phthal-säureanhydrid (BREDERMANN, *B.* 22, 2767). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin.

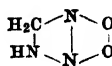


## 27. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 20, 3 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}O_2N_3$ .

**Stammkern**  $CH_3O_2N_3$  („Azdioxdiazin“), s. nebenstehende Formel. Über Derivate vgl. JOWITSCHITSCH, *B.* 30, 2426; 35, 156; 39, 3821; vgl. dagegen SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* 400 [1913], 302.



#### B. Stammkerne $C_nH_{2n-11}O_2N_3$ .

**3.5-Di- $\alpha$ -furyl- $\Delta^2$  (bezw.  $\Delta^3$ )-1.2.4-triazolin**  $C_{10}H_9O_2N_3 =$

$HC \cdot O \cdot C \text{---} HC \text{---} NH \quad HC \text{---} CH \quad \text{bezw.} \quad HC \cdot O \cdot C \text{---} C \text{---} N \quad HC \text{---} CH$   
 $HC \text{---} CH \quad HN \cdot N : C \text{---} C \cdot O \cdot CH \quad \text{bezw.} \quad HC \text{---} CH \quad HN \cdot NH \cdot CH \text{---} C \cdot O \cdot CH$  B. Bei längerem Aufbewahren von Brenzschleimsäure-iminoäthyläther (Bd. XVIII, S. 278) mit Hydrazin und überschüssiger Alkalilauge (PINNER, CARO, *B.* 28, 472; *P.*, *A.* 298, 33). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 200° (*P.*, *C.*; *P.*). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aceton (*P.*, *C.*). —  $2C_{10}H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag (*P.*, *C.*; *P.*).

**Diacetylderivat**  $C_{14}H_{13}O_4N_3 =$   $OC_4H_9 \cdot HC \text{---} N \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot N : C \cdot C_4H_9O$

$OC_4H_9 \cdot C \text{---} N$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_4H_9O$  B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, CARO, *B.* 28, 473; *P.*, *A.* 298, 34). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 138° (*P.*, *C.*; *P.*). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Petroläther (*P.*, *C.*; *P.*).

#### C. Stammkerne $C_nH_{2n-13}O_2N_3$ .

**3.5-Di- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol**  $C_{10}H_7O_2N_3 =$   $HC \cdot O \cdot C \text{---} C \text{---} N \quad HC \text{---} CH$   
 $HC \text{---} CH \quad HN \cdot N : C \text{---} C \cdot O \cdot CH$  bezw.

$HC \cdot O \cdot C \text{---} C \text{---} NH \quad HC \text{---} CH$   
 $HC \text{---} CH \quad N \cdot N : C \text{---} C \cdot O \cdot CH$  B. Aus Furoylfurfurhydrazidin (Bd. XVIII, S. 281) beim Erhitzen auf 120° (PINNER, CARO, *B.* 28, 469; *P.*, *A.* 298, 30). Aus Difurylhydrazidin (Bd. XVIII, S. 281) beim Schmelzen und beim Kochen mit Eisessig (*P.*, *C.*, *B.* 28, 468, 469; *P.*, *A.* 298, 29, 30). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (*P.*, *C.*; *P.*). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (*P.*, *C.*; *P.*).

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

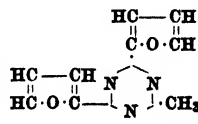
1(oder 4) - Acetyl-3.5-di- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol  $C_{12}H_8O_3N_3 = \begin{array}{c} OC_4H_7 \cdot C \equiv N \\ CH_2 \cdot CO \cdot N : N : \dot{C} \cdot C_4H_7O \end{array}$   
 oder  $\begin{array}{c} OC_4H_7 \cdot C - N \cdot CO \cdot CH_3 \\ N : N : \dot{C} \cdot C_4H_7O \end{array}$ . B. Beim Kochen von 3.5-Di- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, CARO, B. 28, 470; P., A. 298, 30). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 185° (P., C.; P.).

4-Amino-3.5-di- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol  $C_{10}H_8O_3N_4 = \begin{array}{c} OC_4H_7 \cdot C - N \cdot NH_2 \\ N : N : \dot{C} \cdot C_4H_7O \end{array}$  Konstitution nach STOLLÉ, J. pr. [2] 75, 416; vgl. a. BÜLOW, WEBER, B. 42, 1990. — B. Beim Kochen von 3.6-Di- $\alpha$ -furyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 801) mit 25%iger Salzsäure (PINNER, CARO, B. 28, 472; P., A. 298, 32). — Prismen (aus Alkohol). F: 245° (P., C.; P.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in starken Säuren (P., C.; P.).

4-Diacetylamino-3.5-di- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = \begin{array}{c} OC_4H_7 \cdot C - N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2 \\ N : N : \dot{C} \cdot C_4H_7O \end{array}$ . B. Aus 4-Amino-3.5-di- $\alpha$ -furyl-1.2.4-triazol beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, CARO, B. 28, 473; P., A. 298, 33). — Prismen (aus Alkohol). F: 166° (P., C.; P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (P., C.; P.).

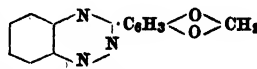
## D. Stammkerne $C_nH_{2n-15}O_2N_3$ .

2-Methyl-4.6-di- $\alpha$ -furyl-1.3.5-triazin  $C_{12}H_8O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von salzsaurem Brenzschleimsäureamidin (Bd. XVIII, S. 279) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, B. 25, 1416). — Nadeln (aus verd. Alkohol.) F: 138°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. Löslich in konz. Säuren; wird aus den Lösungen durch Wasser gefällt.



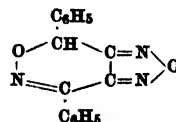
## E. Stammkerne $C_nH_{2n-19}O_2N_3$ .

3-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-[benzo-1.2.4-triazin]  $C_{17}H_{12}O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von N,N'-Diphenyl-C-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-formazan (Bd. XIX, S. 271) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (FICHTER, FRÖHLICH, C. 1903 II, 426). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.



## F. Stammkerne $C_nH_{2n-21}O_2N_3$ .

3',6'-Diphenyl-[(1.2-oxazino)-4',5':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{11}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung  $C_{16}H_{11}O_3N_3$  (S. 685) zu.



# II. Oxo-Verbindungen.

6-Oxo-2.4-di- $\alpha$ -furyl-dihydro-1.3.5-triazin bzw. 6-Oxy-2.4-di- $\alpha$ -furyl-1.3.5-triazin  $C_{11}H_7O_4N_3 = OC_4H_7 \cdot C \begin{array}{c} \text{N} : C(C_4H_7O) \\ \text{CO} \end{array} > NH$  bzw.

$OC_4H_7 \cdot C \begin{array}{c} \text{N} : C(C_4H_7O) \\ C(OH) \end{array} > N$  bzw. weitere desmotrope Form. B. Durch Einw. von Phosgen in Toluol auf eine alkal. Lösung von Brenzschleimsäureamidin (Bd. XVIII, S. 279) (PINNER, B. 25, 1425). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 250°. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien

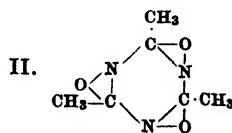
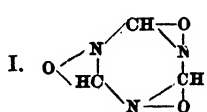
<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

## 28. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 O, 3 N)<sup>1)</sup>.

### Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_n H_{2n-3} O_3 N_3$ .

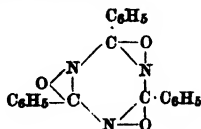
1. 1.3.5-Triazin-trioxyd, Tris-formo-  
nitriloxyd, Trifulmin  $C_3H_3O_3N_3$ , For-  
mel I, s. Bd. XXVI, S. 34.



2. 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin-tri-  
oxyd, Tris-acetonitriloxyd  $C_6H_3O_3N_3$ , Formel II, s. Bd. XXVI, S. 36.

#### B. Stammkerne $C_n H_{2n-27} O_3 N_3$ .

2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin-trioxyd,  
Tris-benzonitriloxyd  $C_{27}H_{15}O_3N_3$ , s. neben-  
stehende Formel, s. Bd. XXVI, S. 97.



<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

## 29. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 4 O, 3 N)<sup>1)</sup>.

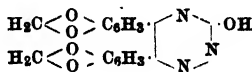
### I. Stammkerne.

**4.5-Bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.3-triazol**  $C_{16}H_{11}O_4N_3 =$   
 $H_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} CH_2$  bezw.  $H_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} CH_2$ .

**2-Phenyl-4.5-bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.3-triazol**  $C_{22}H_{15}O_4N_3 =$   
 $H_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} CH_2$ . B. Bei der trocknen Destillation von  $\beta$ -Piperil-  
 osazon (Bd. XIX, S. 451) (MINUNNI, G. 29 II, 433). — Mikroskopische Krystalle (aus verd.  
 Alkohol). F: 153—155°.

### II. Oxy-Verbindungen.

**3-Oxy-5.6-bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.4-triazin**  $C_{17}H_{11}O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit  
**3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin**,  
 S. 793.



**3-Acetoxy-5.6-bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.4-triazin**  $C_{19}H_{13}O_6N_3 =$   
 $(CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4)_2 C_3N_3(O \cdot CO \cdot CH_3)$ . B. Beim Kochen von 3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylen-  
 dioxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin mit Acetanhydrid (BULTZ, A. 339, 274). — Orangegelbe  
 Blättchen (aus Acetanhydrid). F: 208° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform,  
 ziemlich leicht in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin. —  
 Wird durch alkoh. Natronlauge leicht verseift.

### III. Oxo-Verbindungen.

#### Monooxo-Verbindungen.

##### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N_3$ .

**3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin**  
 $C_{17}H_{13}O_5N_3 =$   $HN \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CH(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} CH_2) \cdot C(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} CH_2) \end{smallmatrix} N$ . B. Beim Erwärmen von  
 3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylendioxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin mit Zinkspänen, Eisessig

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

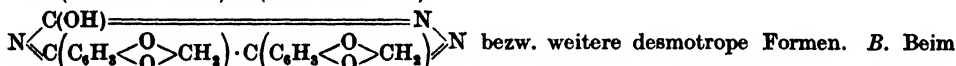
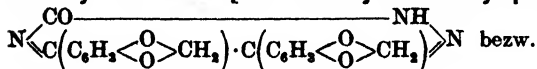
und Alkohol (Biltz, A. 339, 288). — Krystalle (aus Eisessig). F: 285° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Aceton, Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform.

**2.4-Diacetyl-3-oxo-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin**  $C_{11}H_{17}O_7N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \\ CH(C_6H_4O_2) \cdot C(C_6H_4O_2) \end{smallmatrix} N(CO \cdot CH_3) > N$ . B. Beim Kochen von 3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin mit Acetanhydrid (Biltz, A. 339, 289). — Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 163° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, leicht in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge verseift.

**2.4-Dibenzoyl-3-oxo-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin**  $C_{21}H_{21}O_7N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \\ CH(C_6H_4O_2) \cdot C(C_6H_4O_2) \end{smallmatrix} N(CO \cdot C_6H_5) > N$ . B. Beim Erwärmen von 3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin mit Benzoylchlorid und Pyridin (Biltz, A. 339, 289). — Krystalle (aus Eisessig). F: 212—213° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_5 N_3$ .

**3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin** bzw. **3-Oxy-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-1.2.4-triazin**  $C_{17}H_{11}O_5N_3 =$

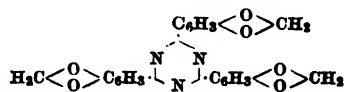


Kochen von Piperil (Bd. XIX, S. 450) mit Semicarbazid-hydrochlorid in starker Essigsäure (Biltz, A. 339, 273, 280). — Citronengelbe Prismen (aus Essigester + Eisessig). F: 248° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther. Löslich in Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Zinkspänen, Eisessig und Alkohol 3-Oxo-5.6-bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (S. 792). —  $NaC_{17}H_{10}O_5N_3$ . Gelbe Nadeln.

## 30. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 O, 3 N)<sup>1)</sup>.

**2.4.6-Tris-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-1.3.5-triazin**, „Tripiperonylcyanidin“

$C_{24}H_{18}O_6N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Piperonal mit Stickstoffsulfid  $N_2S_4$  auf 100° (Davis, Soc. 87, 1835). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 266°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; wird beim Verdünnen mit Wasser in Form gelber Krystalle wieder ausgeschieden.



<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

## 31. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 4 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_nH_{2n-4}ON_4$ .

5'-Methyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]<sup>2)</sup>, 5'-Methyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-furazan]<sup>2)</sup>  $C_6H_4ON_4 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} = \text{N} \end{array}$$

2'-Phenyl-5'-methyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-furazan]<sup>2)</sup>  $C_{10}H_8ON_4 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} = \text{N} \end{array}$$

B. Aus 1-Phenyl-5-imino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXV, S. 328) durch Einw. von schwach alkalischer Kaliumhypochlorit-Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] 79, 45). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 94—95°. Färbt sich am Licht bräunlich. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff mit gelber Farbe, sehr schwer in siedendem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb.

#### B. Stammkerne $C_nH_{2n-6}ON_4$ .

5- $\alpha$ -Furyl-tetrazol („Furyltetrazotsäure“)  $C_6H_4ON_4 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{HC} \text{---} \text{CH} \quad \text{HN} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \end{array}$$

bezw.  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{HC} \text{---} \text{CH} \quad \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$  B. Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf Brenzschleimsäure-imid-hydrazid (Bd. XVIII, S. 280) (PINNER, CARO, *B.* 29, 467; P., *A.* 298, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (Zers.) (P., C.; P.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (P., C.; P.). Leicht löslich in Alkalien (P.). —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_4$ . Prismen. F: 118° (Zers.) (P., C.; P.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

#### C. Stammkerne $C_nH_{2n-8}ON_4$ .

1. 4.4.5.5'-Tetramethyl-[dipyrazolo-3'.4':2.3; 4''.3'':5.6-pyran]<sup>2)</sup>, 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[3-methyl-pyrazol]  $C_{11}H_{14}ON_4 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol]  $C_{23}H_{22}ON_4 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 4.4'-Isopropyliden

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

<sup>2)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bd. XXVI, S. 491) mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, ZILG, B. 39, 378). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Siedet fast unzersetzt bei 400—405°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin. Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure, aus der Lösung durch Wasser fällbar; unlöslich in wäbr. Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 1-Phenyl-4,5-dichlor-3-methyl-pyrazol. —  $C_{23}H_{20}ON_4 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 256°. —  $2C_{23}H_{20}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus wäbrig-alkoholischer Salzsäure). Schmilzt oberhalb 300°.

**5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-(4-brom-phenyl)-3-methyl-pyrazol]**  
 $C_{23}H_{20}ON_4Br_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot C \text{---} O \text{---} C \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N \end{array}$  B. Aus 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol] durch Einw. von Brom in Eisessig und Behandlung des entstandenen, in gelblichen Nadeln kristallisierenden Perbromids mit Alkalien (MICHAELIS, ZILG, B. 39, 379). — Nadeln (aus Eisessig). F: 230°.

**5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-(4-nitro-phenyl)-3-methyl-pyrazol]**  
 $C_{23}H_{20}O_5N_6 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C \text{---} O \text{---} C \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \end{array}$  B. Aus 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol] durch Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte (MICHAELIS, ZILG, B. 39, 379). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 290°.

**Mono-hydroxymethylat des 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazols]**  $C_{23}H_{20}O_5N_4 = C_{11}H_{12}ON_4(C_6H_5)_2(CH_3)_2(OH)_2$ . — Jodid  $C_{23}H_{20}ON_4 \cdot I$ . B. Beim Kochen von 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol] mit überschüssigem Methyljodid (MICHAELIS, ZILG, B. 39, 379). Nadeln (aus Alkohol). F: 213°.

**Bis-hydroxymethylat des 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazols]**  $C_{23}H_{20}O_6N_4 = C_{11}H_{12}ON_4(C_6H_5)_2(CH_3)_2(OH)_2$ . — Dijodid  $C_{23}H_{20}ON_4 \cdot I_2 + 2H_2O$ . B. Beim Erhitzen von 5.5'-Oxido-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol] mit Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, ZILG, B. 39, 379). Nadeln (aus Wasser). Geht bei 150—160° in das Monojodmethylat (s. o.) über.

**5.5'-Thio-4.4'-isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol]**  $C_{23}H_{22}N_4S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \text{---} S \text{---} C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$  B. Neben 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyliden-pyrazolthion-(5) beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) mit Aceton im Rohr auf 100° (MICHAELIS, A. 361, 278). — Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**5.5'-Thio-4.4'-isopropyliden-bis-[1-p-tolyl-3-methyl-pyrazol]**  $C_{25}H_{24}N_4S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C \text{---} S \text{---} C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \end{array}$  B. Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, A. 361, 300). — Nadeln. F: 186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in wäbr. Alkalien.

**2. 4.5.5''-Trimethyl-4-äthyl-[dipyrazolo-3'4':2.3;4''3'':5.6-pyran]<sup>1)</sup>, 5.5'-Oxido-4.4'-[methyl-äthyl-methylen]-bis-[3-methyl-pyrazol]**

$C_{18}H_{18}ON_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot NH \cdot C \text{---} O \text{---} C \cdot NH \cdot N \end{array}$  bzw. deamotrope Formen.

**5.5'-Oxido-4.4'-[methyl-äthyl-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol]**  
 $C_{24}H_{24}ON_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \text{---} O \text{---} C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$  B. Beim Erhitzen von 4.4'-[Methyl-äthyl-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bd. XXVI, S. 492) mit Phosphoroxychlorid auf 125—130° (MICHAELIS, ZILG, B. 39, 380). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.



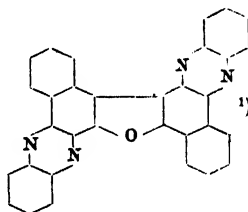
D. Stammkerne  $C_n H_{2n-22} ON_4$ .

3',6'-Diphenyl-[pyridazino-4',5':3,4-(1,2,5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>, 3',6'-Diphenyl-[pyridazino-4',5':3,4-furazan]<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{10}ON_4 = \begin{array}{c} N:C(C_6H_5) \cdot C=N \\ N:C(C_6H_5) \cdot C=N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ O \end{array}$ .

3',6'-Diphenyl-[pyridazino-4',5':3,4-furazan]-2-oxyd, **Asin des Dibenzoylfuroxans**  $C_{16}H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{c} N:C(C_6H_5) \cdot C=N(:O) \\ N:C(C_6H_5) \cdot C=N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ O \end{array}$ <sup>2)</sup>. B. Aus Dibenzoylfuroxan (S. 684) und Hydrazinhydrochlorid in siedendem Methanol (WIDMAN, VIRGIN, B. 42, 2799; C. 1910 I, 1026). — Orange gelbe Tafeln. F: 207° (Zers.). Unlöslich in Natronlauge; löst sich etwas in siedender konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe.

E. Stammkerne  $C_n H_{2n-48} ON_4$ .

[(Dibenzo-1',2':1,2;1'',2'':5,6)-dichinoxalino-2''',3''':3,4;2''',3''':7,8)-diphenylenoxyd]<sup>1)</sup> („Dinaphthophenazinfuran“)  $C_{28}H_{16}ON_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [4-Brom-1,2-benzo-phenaziny]-(3)]-[3-oxo-1,2-benzo-phenaziny]-(4)]-äther (Bd. XXIII, S. 540) mit Natriumäthylat-Lösung (LINDENBAUM, B. 34, 1058). — Grüngelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.



## II. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-6} O_2 N_4$ .

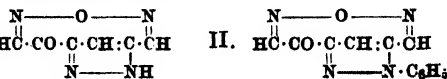
6'-Oxo-2-methyl-1',6'-dihydro-[(1,2,3-triazino)-5',4':4,5-oxazol]<sup>1)</sup>  $C_5H_4O_2N_4 = \begin{array}{c} HN \cdot CO \cdot C \text{---} N \\ N=N \text{---} C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen.

6'-Oxo-2-methyl-1',6'-dihydro-[(1,2,3-triazino)-5',4':4,5-thiazol]  $C_5H_4ON_4S = \begin{array}{c} HN \cdot CO \cdot C \text{---} N \\ N=N \text{---} C \cdot S \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Kaliumnitrit und verd. Salzsäure auf 5-Amino-2-methyl-thiazol-carbonsäure-(4)-amid (S. 337) (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, M. 16, 746). — Blättchen (aus Alkohol). Verpufft bei 270–280°. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich beim Aufbewahren dunkel.

2. Monooxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-8} O_2 N_4$ .

Anhydro-[3 (bzw. 5)-oximinomethyl-5 (bzw. 3)-(α-oxo-β-oximino-äthyl)-pyrazol]  $C_8H_4O_2N_4$ , Formel I, bzw. desmotrope Form.

Anhydro-[1-phenyl-5-oximino-methyl-3-(α-oxo-β-oximino-äthyl)-pyrazol]  $C_{13}H_8O_2N_4$ , Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 95.

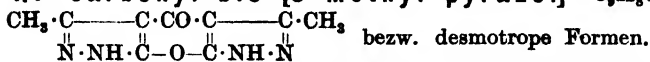


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

### 3. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_2 N_4$ .

5'5''-Dimethyl-[dipyrazolo-3'4':2,3;4'3':5,6-pyron-(4)]<sup>1)</sup>, 5,5'-Oxido-4,4'-carbonyl-bis-[3-methyl-pyrazol]  $C_9 H_8 O_2 N_4 =$

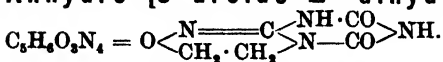


5,5'-Oxido-4,4'-carbonyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol]  $C_{11} H_{10} O_2 N_4 =$   
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 23.

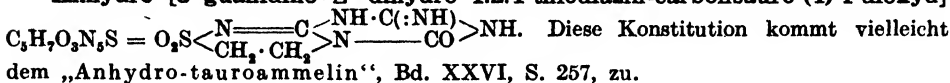
## B. Dioxo-Verbindungen.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-4} O_3 N_4$ .

Anhydro-[3-ureido-4<sup>2</sup>-dihydro-1,2,4-oxdiazin-carbonsäure-(4)]



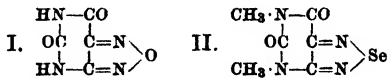
Anhydro-[3-guanidino-4<sup>2</sup>-dihydro-1,2,4-thiodiazin-carbonsäure-(4)-1-dioxyd]



### 2. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-6} O_3 N_4$ .

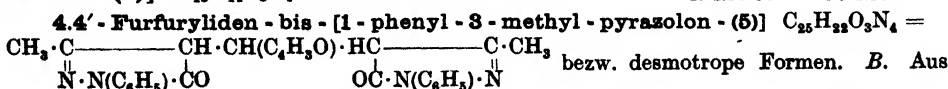
2'6'-Dioxo-1'2'3'6'-tetrahydro-[pyrimidino-4'5':3,4-(1,2,5-oxdiazol)]<sup>1)</sup>, [Furazanouracil]  $C_4 H_4 O_3 N_4$ , Formel I.

„1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-piaselenolpurin“  
 $C_6 H_8 O_3 N_4 \text{Se}$ , Formel II. B. Aus 1,3-Dimethyl-4,6-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) durch Einw. von seleniger Säure in essigsaurer Lösung (SACHS, MEYERHEIM, B. 41, 3964). — Prismen (aus Wasser). F: 227—228°. 1 Tl. löst sich in 120 Tln. siedendem Wasser und in 813 Tln. Wasser von 20°.



### 3. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_3 N_4$ .

$\alpha$ -Furyl-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazoliny-(4)]-methan, 4,4'-Furfuryliden-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]  $C_{13} H_{14} O_3 N_4$ , s. nebenstehende Formel.



1-Phenyl-3-methyl-4-furfuryliden-pyrazolon-(5) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in siedendem Alkohol (TAMBOR, B. 33, 871). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°. — Gibt beim Kochen mit Furfural 1-Phenyl-3-methyl-4-furfuryliden-pyrazolon-(5). — Wird durch konz. Schwefelsäure blau gefärbt und mit grüner, nach einiger Zeit in Grüngelb übergehender Farbe gelöst.

<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



## 32. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 20, 4 N)<sup>1)</sup>.

### I. Stammkerne.

#### A. Stammkerne $C_n H_{2n-2} O_2 N_4$ .

**5.5'-Dimethyl-bis-[1.2.4-oxdiazoliny]-(3.3'), O.N;O'.N'-Diäthyliden-[oxalsäure-bis-amidoxim]**  $C_6 H_{10} O_2 N_4 =$   $\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} - \text{C} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{HC} - \text{O} - \text{N} \quad \text{N} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$  bzw. des-  
motrope Formen. B. Beim Kochen von Oxalsäurediamidoxim (Bd. II, S. 557) mit über-  
schüssigem Acetaldehyd (VORLÄNDER, B. 24, 814). — Nadeln (aus Benzol). F: 198°. Löslich  
in siedendem Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in kaltem  
Wasser und Ligroin. — Wird durch heißes Wasser teilweise unter Rückbildung von Oxal-  
säurediamidoxim zersetzt. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Alkohol  
auf dem Wasserbad O.N;O'.N'-Diäthyliden-[oxalsäure-bis-amidoxim] (s. u.).

#### B. Stammkerne $C_n H_{2n-6} O_2 N_4$ .

##### 1. Stammkerne $C_6 H_6 O_2 N_4$ .

**1. 5.5'-Dimethyl-bis-[1.2.4-oxdiazoly]-(3.3'), O.N;O'.N'-Diäthyliden-[oxalsäure-bis-amidoxim]**  $C_6 H_6 O_2 N_4 =$   $\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{N} \quad \text{N} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$  B. Bei längerem  
Erhitzen von Oxalsäurediamidoxim mit Essigsäureanhydrid (ZINKEISEN, B. 22, 2950). Bei der  
Oxydation von O.N;O'.N'-Diäthyliden-[oxalsäure-bis-amidoxim] (s. o.) mit Kaliumpermanganat  
in verd. Alkohol (VORLÄNDER, B. 24, 815). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164—165°  
(Z.). Sublimierbar (Z.). Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, schwer  
in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform. Zersetzt sich ziemlich leicht beim  
Behandeln mit konz. Säuren und Alkalien.

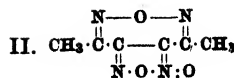
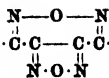
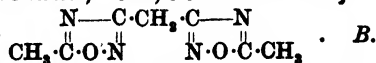
**2. 5.5'-Dimethyl-bis-[1.3.4-oxdiazoly]-(2.2')  $C_6 H_6 O_2 N_4 =$**   
 $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \quad \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$  B. Bei 2-tägigem Kochen von Oxalsäure-dihydrazid mit Essig-  
säureanhydrid (STOLLÉ, KIND, J. pr. [2] 70, 428). In geringer Menge beim Erhitzen von  
Diacetyl-oxalhydrazid mit Phosphorpentoxyd im Vakuum (ST., K., J. pr. [2] 70, 427). Beim  
Erhitzen von Hexaacetyl-oxalhydrazid unter 14 mm Druck auf 180—240° (ST., K.). —  
Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Sublimierbar. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer  
in Wasser, Äther und Benzol. — Beständig gegen heiße verdünnte Säuren. —  $C_6 H_6 O_2 N_4 +$   
 $2AgNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen. Löslich  
in Wasser.

**5.5'-Dimethyl-bis-[1.3.4-thiodiazoly]-(2.2')  $C_6 H_6 N_4 S_2 =$**   
 $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \quad \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{S} - \text{C} - \text{C} - \text{S} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$  B. Beim Erhitzen von Diacetyl-oxalhydrazid mit Phosphor-  
pentasulfid im Vakuum auf ca. 150° (STOLLÉ, KIND, J. pr. [2] 70, 429). — Nadeln (aus Alkohol).  
F: ca. 238°. Sublimiert unzersetzt. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und  
Wasser. — Verbindung mit Silbernitrat. Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

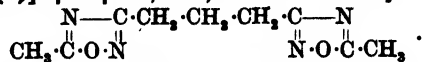
<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

3. *Verbindung*  $C_6H_8O_2N_4$ , Formel I.

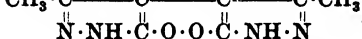
*Verbindung*  $C_6H_8O_2N_4$ , Formel II.  
Eine Verbindung, die vielleicht die nebenstehende Formel zukommt, s. bei Diacetyl-furoxan-dioxim, S. 680.

2. *Bis*-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-methan, O.N;O'.N'-Diäthylenyl-[malonsäure-bis-amidoxim]  $C_7H_8O_2N_4 =$ 

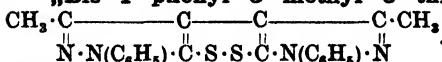
Bei längerem Erhitzen des Diacetylderivats des Malonsäure-bis-amidoxims (Bd. II, S. 591) auf 160° (SCHMIDTMANN, B. 29, 1170). — Tafeln (aus Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin.

3.  $\alpha,\gamma$ -*Bis*-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-propan, O.N;O'.N'-Diäthylenyl-[glutarsäure-bis-amidoxim]  $C_9H_{12}O_2N_4 =$ 

B. Beim Kochen von Glutarsäure-bis-amidoxim (Bd. II, S. 635) mit Essigsäureanhydrid (BIEDERMANN, B. 22, 2969). Aus O.O'-Diacetyl-glutarsäure-bis-amidoxim bei der Einw. von Wasserdampf oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (B.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 138—139°. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin und Chloroform.

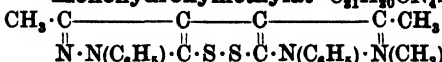
C. Stammkerne  $C_nH_{2n-8}O_2N_4$ .5.5'-Peroxido-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')  $C_8H_8O_2N_4 =$ 

„Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon“  $C_{20}H_{16}N_4S_2 =$



bestimmt (MICHAELIS, A. 361, 281). — B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-brom-5-benzoylmereapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 365) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (M.). Bei der Destillation von Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-disulfid (Bd. XXIII, S. 361) im Vakuum (M.). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform + Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform.

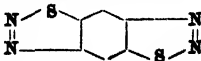
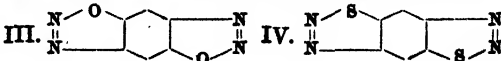
Monohydroxymethylat  $C_{21}H_{20}ON_4S_2 =$



— Jodid  $C_{21}H_{19}N_4S_2 \cdot \text{I}$ . B. Beim Erhitzen von „Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon“ mit Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, A. 361, 282). Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 198° unter Abspaltung von Methyljodid. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

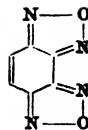
D. Stammkerne  $C_nH_{2n-10}O_2N_4$ .1. Stammkerne  $C_6H_4O_2N_4$ .1. [Bis-(1.2.3-oxdiazolo)-4'.5':1.2; 4''.5'':4.5-benzol]<sup>1)</sup>  $C_6H_4O_2N_4$ , Formel III.

[Bis-(1.2.3-thiodiazolo)-4'.5':1.2; 4''.5'':4.5-benzol], „p-Phenylendisulfid“  $C_6H_4N_4S_2$ , Formel IV. B. Beim Behandeln des Dikaliumsalzes der „Phenylendiamin-(1.4)-bis-thiosulfonsäure-(2.5)“ (Bd. XIII, S. 792) mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (GREEN, PERKIN, Soc. 83, 1205). — Prismen (aus Eisessig). F: 224—226° (Zers.). Explodiert etwas oberhalb des Schmelzpunktes. Schwer löslich in kalter Essigsäure.

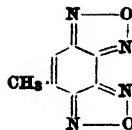


<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. [Bis-(1.2.5-oxdiazolo)-3'.4':1.2;3''.4'':3.4-benzol]<sup>1)</sup>, [Difurazano-3'.4':1.2;3''.4'':3.4-benzol]<sup>1)</sup> C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Dichinoyltetraoxim (Bd. VII, S. 886) mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, B. 20, 1610). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 61°.

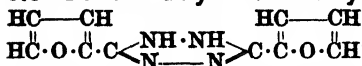


2. 5-Methyl-[bis-(1.2.5-oxdiazolo)-3'.4':1.2;3''.4'':3.4-benzol]<sup>1)</sup>, 5-Methyl-[difurazano-3'.4':1.2;3''.4'':3.4-benzol]<sup>1)</sup> C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Toluidichinoyltetraoxim (Bd. VII, S. 867) mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, B. 20, 1608). — Nadeln (aus Äther). F: 47°. Sehr leicht löslich in Benzol.



### E. Stammkerne C<sub>n</sub>H<sub>2n-12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

3.6-Di-α-furyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> =



B. Man läßt 1 Mol Furfuriminoäthyläther (Bd. XVIII, S. 278) mit 1 $\frac{1}{2}$  Mol Hydrazinsulfat, der berechneten Menge Kalilauge und etwas Alkohol stehen, filtriert den Niederschlag ab und erwärmt die erhaltene Lösung nach Zusatz von etwas Hydrazinsulfat auf dem Wasserbad (PINNER, CARO, B. 28, 470; P., A. 298, 31). — Gelbe Nadeln. F: 208° (unter Rotfärbung) (P., C.; P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (P., C.; P.). — Bei längerem Aufbewahren der mit Benzol oder Aceton angefeuchteten Substanz an der Luft oder bei der Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung erhält man 3.6-Di-α-furyl-1.2.4.5-tetrazin (s. u.) (P., C.; P.). Beim Kochen mit Salzsäure erhält man 4-Amino-3.5-di-α-furyl-1.2.4-triazol (S. 790) (P., C.; P.; vgl. STOLLÉ, J. pr. [2] 75, 416; BÜLOW, WEBER, B. 42, 1990).

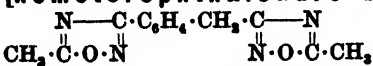
1.2-Diacetyl-3.6-di-α-furyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>·C<N(CO·CH<sub>3</sub>)·N(CO·CH<sub>3</sub>)>C·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. B. Beim Kochen von 3.6-Di-α-furyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, CARO, B. 28, 471; P., A. 298, 31). — Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 197°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

### F. Stammkerne C<sub>n</sub>H<sub>2n-14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

1. 3.6-Di-α-furyl-1.2.4.5-tetrazin C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.6-Di-α-furyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (s. o.) bei der Oxydation mit Ferrichlorid (PINNER, CARO, B. 28, 471) oder beim Aufbewahren bei Gegenwart von etwas Aceton oder Benzol an der Luft (P., A. 298, 32). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (P., C.; P.). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol (P., C.; P.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht wieder 3.6-Di-α-furyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (P., C.).



2. 3.3'-p-Benzyl-bis-[5-methyl-1.2.4-oxdiazol], O,N;O',N'-Diäthylenyl-[homoterephthalsäure-bis-amidoxim] C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> =

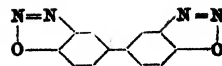


B. Beim Kochen des Diacetats des Homoterephthalsäure-bis-amidoxims (Bd. IX, S. 862) mit Wasser (ROSENTHAL, B. 22, 2979). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Ligroin, löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, Isomylalkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Mineralsäuren.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

G. Stammkerne  $C_nH_{2n-18}O_2N_4$ .

[Bis-(1.2.3-oxdiazolo)-4''5':3.4;4'''5'''3'4'-diphenyl]<sup>1)</sup>  
 $C_{18}H_6O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel, s. Bis-diazophenol, Bd. XVI, S. 537.

H. Stammkerne  $C_nH_{2n-22}O_2N_4$ .1. Stammkerne  $C_{16}H_{10}O_2N_4$ .

1. 5.5'-Diphenyl-bis-[1.2.4-oxdiazolyl]-(3.3'), O.N; O'.N'-Dibenzonyl-oxalsäure-bis-amidoxim]  $C_{16}H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix} N & -C & -C & -N \\ | & & & | \\ C_6H_5 & -C & -O & -N & N & -O & -C & -C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Bei längerem Erhitzen von Oxalsäurediamidoxim (Bd. II, S. 557) mit überschüssigem Benzoylchlorid (ZINKEISEN, B. 22, 2948). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 246°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Benzol. Beständig gegen Chromsäuregemisch.

2. 3.3'-Diphenyl-bis-[1.2.4-oxdiazolyl]-(5.5')  $C_{16}H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix} N & =C & -C & =N \\ | & & & | \\ C_6H_5 & -C & :N & -O & O & -N & :C & -C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Benzamidoxims (Bd. IX, S. 304) mit 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-chlorid in Chloroform auf 40° (WURM, B. 22, 3138). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Ligroin. Wird von Säuren und Alkalien bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen.

3. 5.5'-Diphenyl-bis-[1.3.4-oxdiazolyl]-(2.2')  $C_{16}H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix} N & -N & -N & -N \\ | & & & | \\ C_6H_5 & -C & -O & -C & -C & -O & -C & -C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Aus der Quecksilberverbindung des Glyoxal-bis-benzoylhydrazons (Ed. IX, S. 322) durch Einw. von Jod in absol. Äther (STOLLÉ, MÜNCH, J. pr. [2] 70, 421). Beim Erhitzen von  $\omega,\omega'$ -Dibenzoyl-oxalsäuredihydrazid (Bd. IX, S. 326) mit überschüssigem Phosphorpentoxyd (St., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 270°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Beständig gegen kalte verdünnte Alkalien und Säuren. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150° Benzoesäure und Hydrazinhydrochlorid.

5.5'-Diphenyl-bis-[1.3.4-thiodiazolyl]-(2.2')  $C_{16}H_{10}N_4S_2 = \begin{matrix} N & -N & -N & -N \\ | & & & | \\ C_6H_5 & -C & -S & -C & -C & -S & -C & -C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega,\omega'$ -Dibenzoyl-oxalsäuredihydrazid mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 200° (STOLLÉ, KIND, J. pr. [2] 70, 431). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 245°; F: 252°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in heißem Eisessig.

2. Bis-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-methan, O.N; O'.N'-Dibenzonyl-[malonsäure-bis-amidoxim]  $C_{17}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix} N & -C & -CH_2 & -C & -N \\ | & & & | \\ C_6H_5 & -C & -O & -N & N & -O & -C & -C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen des Dibenzoats des Malonsäure-bis-amidoxims (Bd. IX, S. 299) mit 10%iger Natronlauge (SCHMIDTMANN, B. 29, 1171). — Nadeln. F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

3.  $\alpha,\beta$ -Bis-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-äthan, O.N; O'.N'-Dibenzonyl-[bernsteinsäure-bis-amidoxim]  $C_{18}H_{14}O_2N_4 = \begin{matrix} N & -C & -CH_2 & -CH_2 & -C & -N \\ | & & & & & | \\ C_6H_5 & -C & -O & -N & N & -O & -C & -C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen des Dibenzoats des Bernsteinsäure-bis-amidoxims (Bd. IX, S. 299) mit Wasser im Rohr auf 150–160° (SEMBRITZKI, B. 22, 2960). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 158–159°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Ligroin und Chloroform, schwer löslich in Äther, löslich in Benzol.

<sup>1)</sup> Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

J. Stammkerne  $C_nH_{2n-30}O_2N_4$ .

3,3'-p-Benzylen-bis-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazol], 0.N; 0'.N'-Dibenzonyl-[homoterephthalsäure-bis-amidoxim]  $C_{22}H_{16}O_2N_4$  =

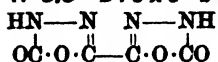
$$\begin{array}{c} N-C_6H_4 \cdot CH_2-C-N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \quad N \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen des Dibenzoats des Homoterephthalsäure-bis-amidoxims (Bd. IX, S. 862) im Rohr auf 150° (ROSENTHAL, B. 22, 2980). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 179,5°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

## II. Oxo-Verbindungen.

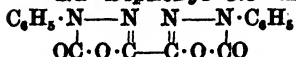
## A. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-6}O_4N_4$ .

1. 5,5'-Dioxo-bis-[ $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazoliny]- (2,2')  $C_6H_4O_4N_4$  =

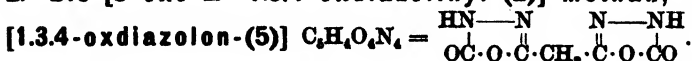


4,4'-Diphenyl-5,5'-dioxo-bis-[1.3.4-oxdiazoliny]- (3,3')  $C_{16}H_{10}O_4N_4$  =

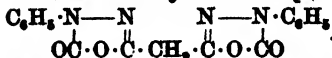


Zur Konstitution vgl. FREUND, KUHL, B. 23, 2844. — B. Beim Erhitzen von Oxalsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 267) mit überschüssigem Phosgen in Benzol im Rohr auf 150° (FR., GOLDSMITH, B. 21, 1243). — Krystalle (aus Anilin + Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (FR., G.). Ist destillierbar (FR., G.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (FR., G.). Beständig gegen konz. Salzsäure und Alkalilauge (FR., G.).

2. Bis-[5-oxo- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazoliny]- (2)]-methan, 2,2'-Methylen-bis-

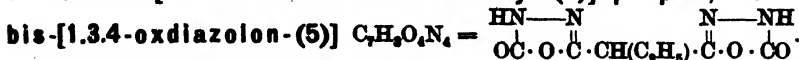


2,2'-Methylen-bis-[4-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)]  $C_{17}H_{12}O_4N_4$  =

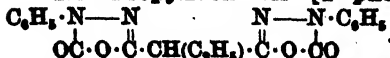


Zur Konstitution vgl. FREUND, KUHL, B. 23, 2821. — B. Beim Erhitzen von Malonsäure-bis-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid] mit Phosgen in Benzol im Rohr auf 100° (FR., GOLDSMITH, B. 21, 1241). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 205° (FR., G.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol (FR., G.).

3.  $\alpha\alpha$ -Bis-[5-oxo- $\Delta^2$ -1.3.4-oxdiazoliny]- (2)]-propan, 2,2'-Propyliden-bis-[1.3.4-oxdiazolon-(5)]  $C_7H_4O_4N_4$  =



2,2'-Propyliden-bis-[4-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)]  $C_{19}H_{14}O_4N_4$  =

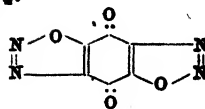


Zur Konstitution vgl. FREUND, KUHL, B. 23, 2821. — B. Beim Erhitzen von Äthylmalonsäure-bis-phenylhydrazid mit überschüssigem Phosgen in Benzol im Rohr auf 150° (FR., GOLDSMITH, B. 21, 1242). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 112–113°.



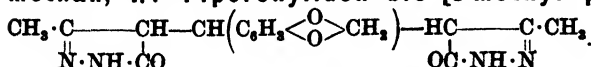
## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_4$ .

**3.6-Dioxo-3.6-dihydro-[bis-(1.2.3-oxdiazolo)-4'.5':1.2; 4''.5'':4.5-benzol]**<sup>1)</sup>  $C_6O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. Anhydro-[2.5-dioxy-p-chinon-bis-diazohydroxyd-(3.6)], Bd. XVI, S. 542.

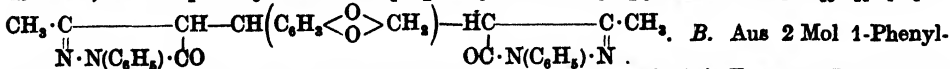


## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_4$ .

**[3.4-Methylendioxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyll-(4)]-methan, 4.4'-Piperonyliden-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]**  $C_{16}H_{16}O_4N_4 =$



**[3.4-Methylendioxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyll-(4)]-methan, 4.4'-Piperonyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]**  $C_{28}H_{24}O_4N_4 =$

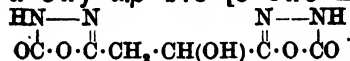


3-methyl-pyrazolon-(5) und 1 Mol Piperonal beim Erhitzen auf 120° (TAMBOUR, B. 33, 870) oder beim Kochen in Alkohol (BERTZ, MUNDICI, G. 36 I, 187). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (Zers.) (T.; B., M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb (T.).

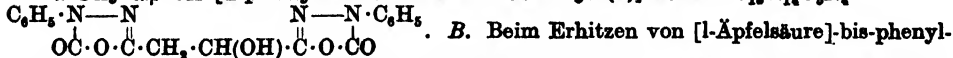
## B. Oxy-oxo-Verbindungen.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ . $\beta$ -bis-[5-oxo- $\Delta^1$ -1.3.4-oxdiazolinyll-(2)]-äthan**  $C_6H_6O_5N_4 =$



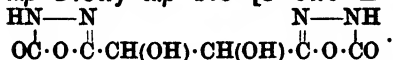
**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ . $\beta$ -bis-[4-phenyl-5-oxo-1.3.4-oxdiazolinyll-(2)]-äthan**  $C_{18}H_{14}O_5N_4 =$



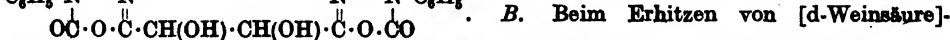
B. Beim Erhitzen von [l-Äpfelsäure]-bis-phenylhydrazid mit überschüssigem Phosgen in Toluol im Rohr auf 130° (FREUND, B. 24, 4193). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

### 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

**$\alpha$ . $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ . $\beta$ -bis-[5-oxo- $\Delta^1$ -1.3.4-oxdiazolinyll-(2)]-äthan**  $C_6H_6O_6N_4 =$



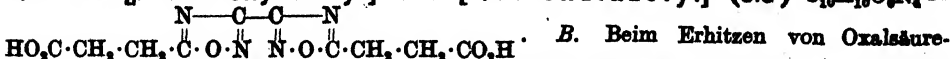
**$\alpha$ . $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ . $\beta$ -bis-[4-phenyl-5-oxo-1.3.4-oxdiazolinyll-(2)]-äthan**  $C_{18}H_{14}O_6N_4 =$



B. Beim Erhitzen von [d-Weinsäure]-bis-phenylhydrazid mit überschüssigem Phosgen in Toluol im Rohr auf 130° (FREUND, B. 24, 4193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Benzol und Wasser.

## III. Carbonsäuren.

**5.5'-Bis-[ $\beta$ -carboxy-äthyl]-bis-[1.2.4-oxdiazolyll-(3.3')]**  $C_{10}H_{10}O_6N_4 =$



B. Beim Erhitzen von Oxalsäurediamidoxim (Bd. II, S. 557) mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140—150° (ZINKMANN, B. 22, 2951). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 200°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

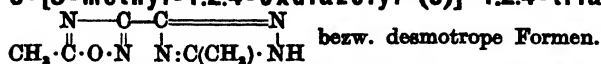
<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

### 33. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 5 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 10, 5N)<sup>1)</sup>.

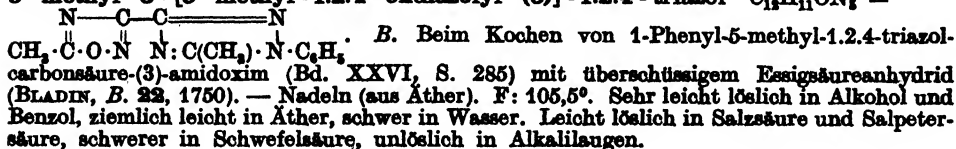
#### I. Stammkerne.

##### A. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON_5$ .

5-Methyl-3-[5-methyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-Methyl-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_6H_9ON_5 =$



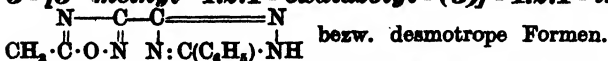
5-Methyl-3-[1-phenyl-5-methyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1-Phenyl-5-methyl-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{11}H_{11}ON_5 =$



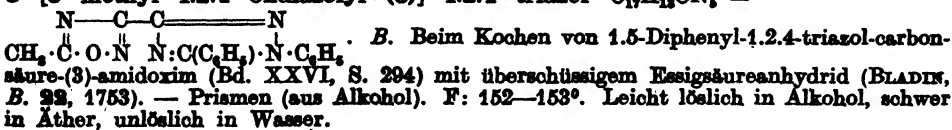
##### B. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON_5$ .

###### 1. Stammkerne $C_{11}H_9ON_5$ .

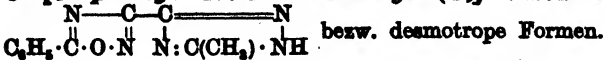
1. 5-Methyl-3-[5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-Phenyl-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{11}H_9ON_5 =$



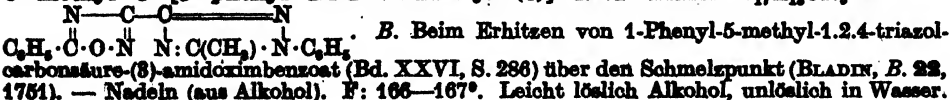
5-Methyl-3-[1.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1.5-Diphenyl-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{17}H_{11}ON_5 =$



2. 5-Phenyl-3-[5-methyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-Methyl-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{11}H_9ON_5 =$



5-Phenyl-3-[1-phenyl-5-methyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1-Phenyl-5-methyl-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{17}H_{11}ON_5 =$



<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

2. 5-Methyl-3-[5-(4-isopropyl-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-[4-Isopropyl-phenyl]-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{14}H_{15}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

5-Methyl-3-[1-phenyl-5-(4-isopropyl-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{20}H_{19}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

B. Beim Kochen des Amidoximacetats der 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Bd. XXVI, S. 295) in alkoh. Lösung oder durch Erhitzen des entsprechenden getrockneten Amidoxims mit Acetanhydrid (RINMAN, *Of. Sv.* 1896, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5°.

### C. Stammkerne $C_n H_{2n-15} ON_5$ .

5-Methyl-3-[5-styryl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-Styryl-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{15}H_{11}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} (\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

5-Methyl-3-[1-phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1-Phenyl-5-styryl-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{19}H_{15}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} (\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

B. Beim Kochen des Amidoxims der 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Bd. XXVI, S. 296) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (HOLMQUIST, *Of. Sv.* 1891, 437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

### D. Stammkerne $C_n H_{2n-21} ON_5$ .

1. 5-Phenyl-3-[5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-Phenyl-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{16}H_{11}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

5-Phenyl-3-[1.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1.5-Diphenyl-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{22}H_{15}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

B. Beim Kochen des Amidoxims der 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Bd. XXVI, S. 294) mit überschüssigem Benzoylchlorid oder beim Erhitzen des entsprechenden Amidoximbenzoats über den Schmelzpunkt (BLADIN, *B.* 22, 1754). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205,5—206°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. 5-Phenyl-3-[5-(4-isopropyl-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 5-[4-Isopropyl-phenyl]-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{19}H_{17}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

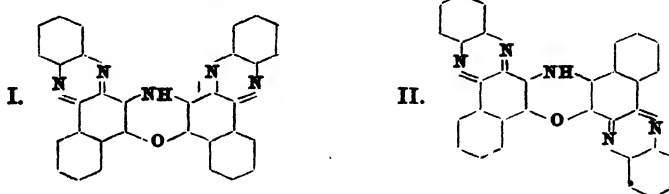
5-Phenyl-3-[1-phenyl-5-(4-isopropyl-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-1.2.4-oxdiazol, 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-1.2.4-triazol  $C_{25}H_{21}ON_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{N} : \text{C} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

B. Beim Kochen des Amidoximbenzoats der 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Bd. XXVI, S. 295) in alkoh. Lösung oder beim Kochen des entsprechenden getrockneten Amidoxims mit Benzoylchlorid (RINMAN, *Of. Sv.* 1896, 696). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 188,5°.

### E. Stammkerne $C_nH_{2n-47}ON_5$ .

[(Dibenzo-1'2':1.2;1''2'':7.8)-(dichinoxalino-2'''3''':3.4;2''''3''':5.6)-phenoxazin]<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{17}ON_5$ , Formel I oder [(Dibenzo-1'2':1.2;1''2'':5.6)-(dichinoxalino-2'''3''':3.4;2''''3''':7.8)-phenoxazin]<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{17}ON_5$ , Formel II („Dinaphthophenazinnoxazin“). B. Beim Kochen der Verbindung  $C_{22}H_{19}O_2N_5$  (Bis-[3-oxy-1.2-benzo-phenazinyll-(4)]-amin oder [3-Oxy-1.2-benzo-phenazinyll-(4)]-[4-amino-



1.2-benzo-phenazinyll-(3)]-äther, Bd. XXV, S. 437) mit Nitrobenzol (LINDENBAUM, B. 84, 1060). Beim Kochen der Verbindung  $C_{22}H_{19}O_2N_5$  (Äthyl-bis-[3-oxy-1.2-benzo-phenazinyll-(4)]-amin oder [3-Oxy-1.2-benzo-phenazinyll-(4)]-[4-äthylamino-1.2-benzo-phenazinyll-(3)]-äther, Bd. XXV, S. 438) mit Eisessig und nachfolgenden Behandeln mit siedendem Nitrobenzol (L.). — Schwarzblaue Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

## II. Oxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N_5$ .

5-Methyl-3-[5-(4-oxy-phenyl)-1.2.4-triazolyll-(3)]-1.2.4-oxdiazol  
5-[4-Oxy-phenyl]-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyll-(3)]-1.2.4-triazol  
 $C_{11}H_9O_2N_5 =$   $\begin{array}{c} N-C-O-N \\ | \quad | \quad | \\ CH_3 \quad C \quad O \quad N \end{array}$  bzw. desmotrope Formen.

5-Methyl-3-[1-phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-1.2.4-triazolyll-(3)]-1.2.4-oxdiazol,  
1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-3-[5-methyl-1.2.4-oxdiazolyll-(3)]-1.2.4-triazol  
 $C_{22}H_{19}O_2N_5 =$   $\begin{array}{c} N-O-C-N \\ | \quad | \quad | \\ CH_3 \quad C \quad O \quad N \end{array}$  B. Beim Kochen des Amidoxims  
der 1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Bd. XXVI, S. 304) mit  
Acetanhydrid (REIMAN, *Of. Sv.* 1897, 215). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 166°.

### 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N_5$ .

5-Phenyl-3-[5-(4-oxy-phenyl)-1.2.4-triazolyll-(3)]-1.2.4-oxdiazol,  
5-[4-Oxy-phenyl]-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyll-(3)]-1.2.4-triazol  
 $C_{20}H_{17}O_2N_5 =$   $\begin{array}{c} N-O-C-N \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \quad C \quad O \quad N \end{array}$  bzw. desmotrope Formen.

5-Phenyl-3-[1-phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-1.2.4-triazolyll-(3)]-1.2.4-oxdiazol,  
1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-3-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyll-(3)]-1.2.4-triazol  
 $C_{32}H_{27}O_2N_5 =$   $\begin{array}{c} N-O-C-N \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \quad C \quad O \quad N \end{array}$  B. Beim Kochen des Amid-  
oxims der 1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) mit Benzoylchlorid  
(REIMAN, *Of. Sv.* 1897, 215). — Krystalle (aus Benzol). F: 230°.

<sup>1)</sup> Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

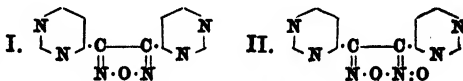
## 34. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 6 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 6 N)<sup>1)</sup>.

### Stammkerne.

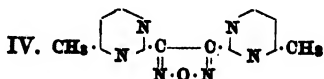
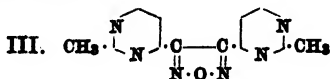
Stammkerne  $C_nH_{2n-14}ON_6$ .

#### 1. 3,4-Di-[pyrimidyl-(4)]-1.2.5-oxdiazol, 3,4-Di-[pyrimidyl-(4)]-furan $C_{10}H_8ON_6$ , Formel I.

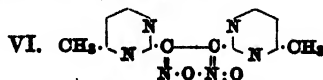
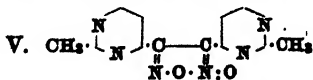
3,4-Di-[pyrimidyl-(4)]-furan-oxyd, Di-[pyrimidyl-(4)]-furan  $C_{10}H_8O_2N_6$ , Formel II<sup>2)</sup>. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 2935). — B. Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 4-Methyl-pyrimidin erst unter starker Kühlung, dann bei 35–40° (G., C., B. 32, 2934; 35, 1570). — Tafeln (aus Wasser). F: 134°; verpufft bei stärkerem Erhitzen (G., C., B. 32, 2935). — Gibt bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid unter Kühlung  $\alpha,\alpha'$ -Di-[pyrimidyl-(4)]-äthylendiamin (Bd. XXVI, S. 583) (G., C., B. 35, 1571). Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure oder bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser (G., C., B. 35, 1571). —  $C_{10}H_8O_2N_6 + 2HNO_3$ . Gelbliche Prismen. F: 157° (Zers.) (G., C., B. 32, 2935). —  $C_{10}H_8O_2N_6 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Schmilzt nicht bis 250° (G., C., B. 32, 2935).



#### 2. 3,4-Bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-1.2.5-oxdiazol, 3,4-Bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-furan $C_{12}H_{10}ON_6$ , Formel III oder IV.



3,4-Bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-furan-oxyd, Bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-furan  $C_{12}H_{10}O_2N_6$ , Formel V oder VI<sup>2)</sup>. B. Beim Behandeln von 2,4-Dimethyl-pyrimidin mit rauchender Salpetersäure erst unter Kühlung,



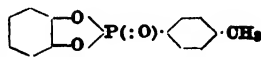
dann bei 60–70° (GABRIEL, COLMAN, B. 35, 1573). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). F: 134–135°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-äthylendiamin (Bd. XXVI, S. 584). —  $C_{12}H_{10}O_2N_6 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Schmilzt nicht bis 270°.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1 Anm. 1.

<sup>2)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 562, 563.

### 35. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff und Phosphor.

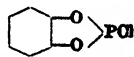
p-Tolylphosphinsäure-o-phenylenester, Brenzcatechin-ester der p-Tolylphosphinsäure  $C_{18}H_{11}O_3P$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid (Bd. XVI, S. 809) bei der Einw. von 1 Mol Brenzcatechin (MICHAELIS, A. 293, 265). — Krystallinische Masse. F: 81°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. — Wird durch Wasser in Brenzcatechin und p-Tolylphosphinsäure gespalten.



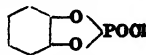
„Brenzcatechinphosphin“  $C_{18}H_{11}O_3P_2 = [C_6H_4 \langle \text{O} \rangle P(O) \cdot O]_2 C_6H_4$ . B. Neben „Brenzcatechinchlorphosphin“ (s. u.) bei 12-stdg. Kochen von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid (KNAUER, B. 27, 2569, 2570) in Benzol (ANSCHÜTZ, POSTH, B. 27, 2752). — Öl.  $Kp_1$ : 202° bis 203° (A., P.).  $D_{20}^{25}$ : 1,353 (KN.). — Zerfällt beim Behandeln mit heißem Wasser in Brenzcatechin und phosphorige Säure (KN.).

„Brenzcatechinphosphinoxid“  $C_{18}H_{11}O_3P_2 = [C_6H_4 \langle \text{O} \rangle P(O) \cdot O]_2 C_6H_4$ . B. Beim Kochen von Brenzcatechin mit Phosphoroxchlorid (KNAUER, B. 27, 2571) in Xylol (ANSCHÜTZ, BROEKER, J. pr. [2] 115 [1927], 380, 382). — Tafeln (aus Xylol) (A., Br.). F: ca. 230°;  $Kp_{10}$ : ca. 300° (A., Br.). — Wird beim Behandeln mit heißem Wasser oder alkoh. Kalilauge in Phosphorsäure und Brenzcatechin gespalten (KN.; A., Br.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid im Rohr auf 150–160° „Brenzcatechinoxychlorphosphin“ (A., Br.; vgl. KN.).

Phosphorigsäure-o-phenylenester-chlorid, „Brenzcatechinchlorphosphin“  $C_6H_4O_2ClP$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben „Brenzcatechinphosphin“ (s. o.) bei 12-stdg. Kochen von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid (KNAUER, B. 27, 2569). — Krystallinische Masse. F: 30°.  $Kp_{25}$ : 140°. — Liefert beim Behandeln mit Wasser Salzsäure, phosphorige Säure und Brenzcatechin.



Phosphorsäure-o-phenylenester-chlorid, „Brenzcatechinoxychlorphosphin“  $C_6H_4O_2ClP$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus „Brenzcatechinphosphinoxid“ (s. o.) beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid im Rohr auf 150–160° (ANSCHÜTZ, BROEKER, J. pr. [2] 115 [1927], 380, 384; vgl. a. KNAUER, B. 27, 2571). — Nadeln. F: 59–60° (A., Br.).  $Kp_5$ : 120° (A., Br.);  $Kp_{25}$ : 162° (KN.). Leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther (A., Br.). — Gibt beim Behandeln mit Wasser Salzsäure, Phosphorsäure und Brenzcatechin (KN.).



Verbindung  $C_4H_{10}O_6P_2 = HO \cdot P \langle \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \rangle P \cdot OH$ . B. Bei vorsichtiger Einw. von kaltem Wasser auf die Verbindung  $C_4H_9O_5Cl_2P_2$  (s. u.); wurde als Calciumsalz isoliert (CARRÉ, C. r. 126, 757). — Ist gegenüber Helianthin und Phenolphthalein zweifach. — Zerfällt in wäsr. Lösung leicht in Glykol und Äthylendiphosphorigsäure (Bd. I, S. 470). —  $CaC_4H_9O_5P_2$ .

Verbindung  $C_4H_9O_5Cl_2P_2 = ClP \langle \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \rangle PCl$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (CARRÉ, C. r. 126, 756). — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf Glykol in wasserfreiem Äther (C.). — Flüssigkeit. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in Äther. — Wird durch Wasser in Salzsäure und die Verbindung  $C_4H_{10}O_6P_2$  (s. o.) gespalten.

### 36. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff und Phosphor.

**N.N'-o-Phenylen-[thiophosphorsäure-O-phenylesterdiamid]** („Thiophenoxyphenphosphazin“)  $C_{13}H_{11}ON_2SP$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Man kocht 1 Mol Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid mit 2 Mol o-Phenylendiamin in Äther, dampft den Äther ab und erhitzt den Rückstand erst auf dem Wasserbad, zuletzt auf 150–170° (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* 31, 1112). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). *F.*: 185°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser. Reagiert neutral. — Sehr beständig gegenüber Mineralsäuren, wird erst bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge oder konz. Salzsäure zersetzt.

**Verbindung**  $C_{14}H_{17}ON_2P$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Bei der Einw. von Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid auf 3,4-Diamino-toluol in Benzol unter starker Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit eiskalter verdünnter Soda-Lösung (HINSBERG, *B.* 27, 2178, 2179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: ca. 200°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. — Wird von kalten Mineralsäuren oder warmen verdünnten Alkalien unter Bildung von Phosphorsäure und 3,4-Diamino-toluol verseift. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung, die beim Stehenlassen in Violettrot übergeht; die violettrote Lösung wird beim Erwärmen rot.

**„Thiobiuretphosphorsäure“**  $C_4H_4O_2N_2S_2P = HN \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} P(S) \cdot SH$ . **B.** Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen gleicher Gewichtsteile Harnstoff und Phosphor-pentasulfid auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser; man gewinnt die freie Säure, indem man das Ammoniumsalz in das Bariumsalz überführt und dieses mit 0,5 n-Schwefelsäure zersetzt (v. HEMMELMAYR, *M.* 26, 772; vgl. v. KUTSCHIG, *M.* 9, 406). — Krystallkrusten mit  $2H_2O$  (v. H.). Beginnt von 78° an sich zu zersetzen (v. H.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (v. H.). Reagiert sauer (v. H.). — Oxydation mit starker Salpetersäure oder Bromwasser: v. H. Das Ammoniumsalz gibt beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und Biuret (v. H.; vgl. v. Ku.); reagiert analog beim Kochen der wäßr. Lösung mit Bleioxyd (v. Ku.). — Salze der Thiobiuretphosphorsäure bzw. ihres Hydrats  $HN \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} P(SH)_2 \cdot OH$ . —  $NH_4C_4H_4O_2N_2S_2P$ . Tafeln. Monoklin prismatisch (KOH, *M.* 9, 407; STUCHLIK, *M.* 26, 773; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 561). Zersetzt sich bei 252° (v. H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (v. Ku.). Reagiert sauer (v. Ku.; v. H.). Beim Umkrystallisieren aus Wasser tritt geringe Zersetzung ein (v. Ku.). —  $AgC_4H_4O_2N_2S_2P$ . **B.** Aus dem Ammoniumsalz beim Fällen mit Silberacetat-Lösung in verd. Essigsäure (v. Ku.; v. H.). Voluminöser Niederschlag. Zersetzt sich am Licht (v. Ku.). — Bariumsalz der Hydratform  $Ba_2[C_4H_4O_2N_2S_2P]_2 + 8,5H_2O$ . **B.** Aus dem Ammoniumsalz bei der Einw. von Bariumchlorid in warmem wäßrigem Ammoniak (v. H.). Blättrige Krystalle. Leicht löslich in Salzsäure. Reagiert stark alkalisch.

### 37. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor.

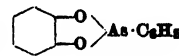
**Anhydro-[N-phenyl-N'-(α-oxy-benzal)-hydrazin-N-phosphinsäure] (P)**, „Benzoyl-phenylhydrazidophosphorsäurelacton“  $C_{13}H_{11}O_3N_2P = \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ O - P(O) \cdot OH \end{smallmatrix}$  (?). **B.** Man setzt β-Benzoyl-phenylhydrazin mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad um, extrahiert mit Äther und behandelt den Ätherauszug mit Methanol in der Kälte (v. PACHMANN, SEIBERGER, *B.* 27, 1223; vgl. v. P., *B.* 27, 322). — Nadeln (aus Methanol), chloroformhaltige Prismen (aus Chloroform + Ligroin). *F.*: 161° (v. P.; v. P., S.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge (v. P., S.). — Geht beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Phosphorsäure und β-Benzoyl-phenylhydrazin über (v. P., S.).

— Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Ferrichlorid allmählich eine blaue Färbung (v. P., S.).

„Bis - benzoylphenylhydrazidophosphorsäure - lacton“  $C_{20}H_{21}O_5N_4P =$   
 $C_6H_5 \cdot C:N \cdot N \cdot C_6H_5$   
 $O \text{---} P(O) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (?). B. Man setzt  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad um, extrahiert mit Äther und läßt den stark eingeeengten Ätherauszug einige Tage stehen (v. PECHMANN, SEEBERGER, B. 27, 2124). — Prismen (aus Alkohol). F: 164,5°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge. — Wird beim Kochen mit Eisessig in Phosphorsäure und  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin gespalten. — Die schwefelsaure Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid allmählich rot.

### 38. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff und Arsen.

Phenylarsinigsäure - o - phenylenester, „Phenylarsenigsäurebrenzcatechinester“  $C_{12}H_9O_3As$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Phenylarsendichlorid (Bd. XVI, S. 830) auf das Bleisalz des Brenzcatechins in Xylol, zuletzt in der Hitze (MICHAELIS, A. 320, 290). — Krystallinische Masse. F: 83°.  $Kp_{12}$ : 197—198°. — Wird durch Wasser in Phenylarsenoxyd (Bd. XVI, S. 858) und Brenzcatechin gespalten.



### 39. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Quecksilber.

Verbindung  $C_6H_4ON_2Hg_2 =$   
 $OC-CH \cdot Hg \cdot CN$   
 $NC \cdot Hg \cdot HC-Hg$  (?). B. Aus 1 Mol Aceton und ca. 10—15 Mol Quecksilbercyanid in Gegenwart von 10%iger Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung (MARSH, DE JERSEY-FLEMING-STRUTHERS, Soc. 87, 1879). — Wasserhaltiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Bläht sich beim Erhitzen auf. — Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure. Wird von verd. Salzsäure unter Bildung von Quecksilberchlorid, Blausäure und Aceton zerlegt. Bei der Einw. von Kaliumcyanid-Lösung erhält man Aceton.

### 40. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff und Quecksilber.

$\beta, \beta'$  - Oxido - diäthylquecksilber, „Quecksilberdiäthylenoxyd“  $C_4H_4OHg =$   
 $O \text{---} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \text{---} Hg$ . B. Beim Erhitzen von Diquecksilberdiäthylenoxyd (Bd. IV, S. 685) mit Äther oder Benzol im Rohr auf 140° (SAND, B. 34, 2913). — Charakteristisch riechende Nadeln (aus Benzol). F: 145°. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Aceton; unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Mineralsäuren. Wird durch konz. Salzsäure unter Entwicklung von Äthylen zersetzt. —  $C_4H_4OHg + 2HgCl_2$ . Niederschlag. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 80°. Wird durch Kalilauge in die Komponenten zerlegt.

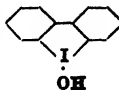
Verbindung  $C_6H_{10}O_2Hg =$   
 $HO \text{---} \begin{array}{c} CH_3 \text{---} O \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot Hg \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ O \text{---} CH_3 \end{array} \text{---} CH_3$  (?). B. Bei längerer Belichtung

der Verbindung  $C_6H_{10}O_2Hg$  (Bd. XIX, S. 378) (SAND, B. 34, 2915). — Krystallinischer Niederschlag (aus Benzol + Aceton). F: ca. 190°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Aceton und Wasser. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Reagiert nicht mit siedender Kalilauge. Die Lösung in Benzol gibt mit äther. Lösungen von Quecksilberchlorid oder Pikrinsäure Fällungen.

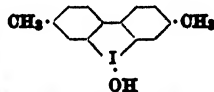


## 41. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Jod.

[Diphenylen-(2.2')]-jodoniumhydroxyd  $C_{12}H_{10}OI$ , s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht des Acetats ist kryoskopisch in Äthylurethan bestimmt (MASCARELLI, BENATI, *R. A. L.* [5] 16 II, 567; *G.* 36 II, 627). — *B.* Aus 2.2'-Dijodoso-diphenyl oder 2.2'-Dijododiphenyl (Bd. V, S. 581) durch Einw. von feuchtem Silberoxyd (M., B.). Das Jodid entsteht beim Behandeln von 2.2'-Dijodo-diphenyl mit Kaliumjodid (M., B.) oder (neben anderen Verbindungen) beim Diazotieren von 2.2'-Diamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 210) und Behandeln der entstandenen Bis-diazo-Verbindung mit Kaliumjodid (M., B.; vgl. a. M., GATTI, *R. A. L.* [6] 10, 445; *G.* 59, 866). Die freie Base ist nur in Lösung bekannt (M., *R. A. L.* [5] 17 II, 580, 582). — Die wäßr. Lösung der Base reagiert stark alkalisch und absorbiert an der Luft Kohlendioxyd (M.). — Das Bromid liefert beim Erhitzen auf ca. 200° 2'-Brom-2-jod-diphenyl, das Jodid 2.2'-Dijod-diphenyl (M.). Die alkal. Lösung der Base liefert bei der Einw. von Natriumamalgam Diphenyl (M.). — Bromid. Krystallpulver (aus Wasser). Wird bei 220° gelb und schmilzt bei 245–250° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit (M.). — Jodid  $C_{12}H_{10}I \cdot I$ . Hellgelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 210–215° (M., B.). Gibt beim Verreiben mit alkoh. Jod-Lösung ein Perjodid (braunes Pulver; schwer löslich in Alkohol) (M.). — Carbonat. *B.* Aus einer wäßr. Lösung der freien Base beim Einengen oder Versetzen mit Natriumcarbonat (M., *R. A. L.* [5] 17 II, 582; vgl. M., B.). Krystalle. Beginnt bei 115–120° sich zu schwärzen und zersetzt sich bei 165–175° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit (M.). Unlöslich in Äther und Benzol (M., B.). — Acetat  $C_{12}H_{10}I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Carbonat beim Kochen mit Essigester (M., B.). Prismen. Bräunt sich bei ca. 187° und schmilzt bei 195,5° (Zers.) (M., B.). — Oxalat  $[C_{12}H_{10}I \cdot O \cdot CO]_2$ . Prismen (aus Wasser). F: 191–192° (Zers.) (M., B.). Färbt sich an der Luft und am Licht gelb bis rot.



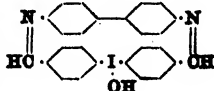
[4.4' - Dimethyl - diphenylen - (2.2') - jodoniumhydroxyd  $C_{14}H_{12}OI$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Diazotieren von 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 261) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Behandeln des entstandenen Bis-diazoniumchlorids mit Kaliumjodid-Lösung; beim Behandeln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man eine Lösung der freien Base (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] 18 II, 193). — Ist nur in wäßr. Lösung bekannt. Die wäßr. Lösung der freien Base reagiert stark alkalisch. — Jodid  $C_{14}H_{12}I \cdot I$ . Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 206° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.



## 42. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff und Jod.

Asin des Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyds  $C_{14}H_{11}ON_2I$  =  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH:N:N:CH} \\ | \\ \text{I(OH)} \end{array} C_6H_4(?)$ . — Jodid (Jodoniumjodiddibenzylidenazin)  $C_{14}H_{10}N_2I \cdot I$ . *B.* Bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodid (Bd. VII, S. 241) in heißem Wasser (WILLGERODT, BOGEL, *B.* 38, 3450). Gelber Niederschlag. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Beginnt bei ca. 200° sich zu zersetzen.

Benzidinderivat des Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyds  $C_{22}H_{15}ON_2I$ , s. nebenstehende Formel. — Jodid. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus äquimolekularen Mengen Benzidin und Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodid (WILLGERODT, BOGEL, *B.* 38, 3450). Gelbliche Blättchen (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Wird bei längerem Liegen an der Luft dunkelrot.



# Register für den siebenundzwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

## A.

- Acetäthyl-benzamidoxim 658.  
 — naphthamidoxim 657.  
 — tolamidoxim 664.  
 Acetaminooacetaminophenyl-benzoxazol 402.  
 — benzthiazol 403.  
 Acetamino-acetiminobenzthiazolin 427.  
 — äthoxyphenoxazon 422.  
 — benzophenazoniumhydroxyd 381, 382, 384; Pseudobase 381.  
 — benzophenoxazin 383.  
 — benzophenoxazon 418, 419.  
 — benzthiazol 183, 366.  
 — cyanthiazol 333.  
 — diacetoxy-sulfophenyl-xanthen, Sultam 494.  
 — dimethylbenzthiazol 367.  
 — dimethylisopropylbenzoxazol 367.  
 — iminobenzthiazolin 426.  
 — isophthalsäure, Anhydrid 346.  
 — methoxydimethylphenoxazon 423, 424.  
 — methoxyphenoxazon 422.  
 Acetaminomethyl-acetyl-anthranil 427.  
 — äthylisoxazol 163.  
 — benzophenazoniumhydroxyd 384; Pseudobase 384.  
 — benzthiazol 366.  
 — cyanthiazol 337.  
 — isopropylphenylbenzoxazol 379.  
 — isoxazol 158.  
 — phenoxazon 417.  
 — thiazol 159.  
 — thiazolcarbonsäureacetylamid 337.  
 — thiazolcarbonsäurenitril 337.  
 Acetaminooxo- s. a. Oxooacetamino-  
 Acetaminooxidimethylbenzoxazin 437.  
 Acetamino-phenazthioniumhydroxyd 373.  
 — phenoxazon 412.  
 — phenthiazin 373.  
 Acetaminophenyl-acetaminophenylisoxazol 403.  
 — benzisoxaloxim 27.  
 — benzoxazol 375.  
 — benzthiazol 375.  
 — isobenzaloxim 27.  
 — isoxazol 200, 202.  
 — isoxazolcarbonsäureäthylester 437.  
 — methyloxidiazolon 628.  
 — thioldiazol 648.  
 Acetamino-styrylnaphthothiazol 385, 386.  
 — terephthalsäure, Anhydrid 347.  
 — thiazol 157.  
 — thiazolcarbonsäure 332.  
 Acetaminothiazolcarbonsäure-acetylamidoxim 334.  
 — amid 333.  
 — amidoxim 333.  
 — diacetylamidoxim 334.  
 — methylester 333.  
 — nitril 333.  
 Acetaminothiazolthiocarbon-säureamid 335.  
 Acetanilidasomethylphenylisoxazol 454.  
 Acetessigesterdiazooanhydrid 706.  
 Acetimino-acetaminobenzthiazolin 427.  
 — methylphenylthioldiazolin 648.  
 — methylthiazolincarbon-säureacetylamid 337.  
 — methylthiazolincarbon-säurenitril 337.  
 — phenylthioldiazolin 648.  
 — thiazolin 157.  
 — thiazolincarbon-säure 332.  
 Acetiminothiazolincarbon-säure-acetylamidoxim 334.  
 — amid 333.  
 — amidoxim 333.  
 — diacetylamidoxim 334.  
 Acetiminothiazolincarbon-säure-methylester 333.  
 — nitril 333.  
 Acetimino-thiazolinthiocarbon-säureamid 335.  
 — thiondithiazolidin 512.  
 Acetisoximcarbonsäureamid 5.  
 Aceton-berberin 525.  
 — carbamidoxim 5.  
 — hydroxylaminocumarin 5.  
 Acetonyl-bromsaccharin 175.  
 — carbaminat 252.  
 — desoxyberberin 525.  
 — hydrohydrastinin 505.  
 — hydrokotarnin 519.  
 — mercaptophenylthioldiazolthion 695.  
 — saccharin 173.  
 — sulfocarbaminat 252.  
 Acetophenonoximcarbon-säure, Anhydrid 206; Dibromderivat des Anhydrids 206.  
 Acetothialdin 461.  
 Acetoxy-acetylbenzophenoxazin 123.  
 — äthylbenzamidoxim 609.  
 — äthylphenacetamidoxim 611.  
 — anilinobenzophenoxazin 382.  
 — benzoylanthranilsäure, Anhydrid 294.  
 — bismethylexidioxypentyltriazin 792.  
 — dibenzophenoxazon 134.  
 — dimethylbenzoxazol 112.  
 — dimethylphenoxazon 131.  
 — isoxazoldicarbon-säure-diäthylester 331.  
 — methylanthrachinonoxazol 306.  
 — methylbenzoxazol 110.  
 — methylphenylbenzoxazol 119.  
 — methylphthalylbenzoxazol 306.  
 — naphthofurazan 613.  
 — naphthylmethylformisaldoxim 2.

- Acetoxy-naphthylmethyliso-  
formaldoxim 2.  
— oxidomethylphenanthreno-  
chinoxalin 615.  
— phenoxazon 129.  
— phenoxazonoxyd 129.  
— phenoxyacetoxydiäthyl-  
aminophenoxazon 425.  
— phenoxydiacetoxydi-  
methylaminoacetylphen-  
oxazincarbonsäure-  
methylester 447.  
— styrylnaphthothiazol 123.  
Acetyl-acetaminomethoxy-  
acetoxyphenoxazin 422.  
— acetondiazanhydrid 631.  
— acetoxybenzophenoxazin  
123.  
— anilinobenzoxazol vgl. 365.  
— anilinobenzthiazol vgl. 365.  
— anilinomethylbenzoxazol  
vgl. 367.  
— anilinothiodiazol 726.  
— anthranil 207.  
— anthranilcarbonsäure 346,  
347.  
— anthranilsäure, Anhydrid  
207.  
— anthranoylanthranilsäure,  
Anhydrid 429.  
— atrosin 103.  
— benzisoxazon 176.  
— benzophenoxazin 382.  
— benzoxazon 178.  
— benzoyldiazomethan 651.  
— benzylhydroxylamin vgl.  
93.  
— bisdiäthylaminophen-  
thiazin 397.  
— bisdimethylaminophen-  
thiazin 397.  
— cantharidinimid 260.  
— carbäthoxymethylen-  
hydrazinbenzolazo-  
methylphenylisoxazol  
454.  
— carbonylsalicylamid 263.  
— chelidonin 557.  
— chlormethylloxazolidon 145.  
— chrysean 335.  
— cincholoiponsäureanhydrid  
258.  
— diacetoxy-naphthylendi-  
furfurylamin 495.  
— diacetoxyphenoxazin 129.  
— diacetoxyphenthiazin 131.  
— diazoessigester 706.  
— dibenzophenoxazin 85.  
— dibenzophenthiazin 86.  
— difuryltriaxol 790.  
— dimethylaminoacetoxy-  
phenoxydiacetoxyphen-  
oxazincarbonsäure-  
methylester 447.  
— dinitrophenoxazin 63.  
Acetyl-dinitrophenenthiazin-  
oxyd 68.  
— diphenyloxidiazolin 581.  
— furfurin 764.  
— furylpyrazolon 639.  
— hyoscin 101, 103.  
— isomesitylnitrimin 164.  
— isopersulfocycansäure 512.  
— leukomethylenblau 397.  
— loiponsäureanhydrid 257.  
— mercaptophenylthio-  
diazolthion 695.  
— mercaptotolythiodiazol-  
thion 699.  
— methylbenzophenoxazin  
384.  
— methylendioxyoxotetra-  
hydroisochinolin 504.  
— methylnaphthodihydro-  
oxazin 61.  
— methylphenmorpholin 36.  
— methylphenyloxidiazolin  
573.  
— naphthsultam 60.  
— narkotin 552.  
— oreirufin 131.  
— oxodihydrooxdiazindi-  
carbonsäurediäthylester  
722.  
— oxomethoxyphenylidi-  
hydrobenzooxazin 294.  
— oxophenylidihydrobenzo-  
oxazin 219.  
— oxyoxdiazindicarbon-  
säurediäthylester 722.  
— oxyoxophenylidihydro-  
benzooxazin vgl. 294.  
— oxyphenoxazin 416.  
— phenmorpholin 191.  
— phenoxazin 62.  
— phenthiazin 66.  
— phenylhydroxylamin vgl.  
93.  
— resazurin 129.  
— resorufin 129.  
— saccharin 174.  
Acetylsalicyl- s. Acetoxy-  
benzoyl-  
Acetyl-scopolamin 101, 103.  
— scopolin 98.  
— toluidinomethylbenz-  
thiazol vgl. 366, 367.  
— trimethyltetrahydro-  
oxazin 10.  
— xanthanwasserstoff 512.  
Äthansulfonimid 3.  
Äthenylamino-acetophenon-  
oxim 577.  
— benzaldoxim 576.  
— benzophenonoxim 594.  
— kresol 49.  
— mesitylenaldoxim 577.  
— methylumbelliferon 506.  
— naphthol 69.  
— oxyphenanthren 81.  
Äthenylamino-phenol 46.  
— salicylsäure 322.  
— thioekresol 49.  
— thionaphthol 68, 69.  
— thiophenol 46.  
Äthenyl-anisamidoxim 609.  
— benzamidoxim 575.  
— benzamidoximcarbonsäure  
710.  
— dimethylbenzamidoxim  
577.  
— naphthamidoxim 580.  
— nicotenyamidoxim 774.  
— oxyaminophenanthren 81.  
— phenacetamidoxim 576.  
— thiouramil 785.  
— tolamidoxim 576.  
— triaminophenoxyessig-  
säure, Lactam 784.  
— tribromaminonaphthol  
69; Dibromid 69.  
— trichloraminonaphthol 69.  
Äthoxy-acetaminophenox-  
azon 422.  
— acetaminophenylthiodi-  
azolin 691.  
— äthoxyphenylbenzthiazol  
132.  
— äthylloxidiazin 602.  
— äthylloxidiazincarbonsäure  
716.  
— äthylloxidiazindicarbon-  
säure 717.  
— aminophenoxazon 422.  
Äthoxyanilino- s. a. Pheneti-  
dino-  
Äthoxy-anilinothiazolin 289.  
— benzenylbenzamidoxim  
614.  
— benziminophenylthiodi-  
azolin 691.  
— benzisothiazoldioxyd 108.  
— benzisothiazolondioxyd  
291.  
— benzochinoxalindicarbon-  
säurehydroxytolylat, An-  
hydrid 704.  
— benzooxazin 109.  
— benzoelenodiazol 604.  
— benzothiodiazol 604.  
— benzoxazol 108.  
— benzoxazon 291.  
— benzthiazol 109.  
— bisdimethylaminophenyl-  
benzooxazin 421.  
— brommethylthiazolin 94.  
— chinolylphthalsäure-  
anhydrid 307.  
— cumaronochinoxalin 615.  
— desoxybenzoinoximcar-  
bonsäure, Anhydrid 295.  
— desoxyberberin 502.  
— dimethylphenoxazon 131.  
— dimethylphenyliminothi-  
azolidin 289.

- Äthoxyhydrokotarnin 485.  
 Äthoxymethyl-chinoly-  
   phthalid 297.  
 — dichloroxodihydrobenzo-  
   oxazin vgl. 189, 190.  
 — isoxazolcarbonylsäureäthyl-  
   ester 328.  
 — mercaptodiphenylthio-  
   diazolin 617.  
 — mercaptophenyltolyl-  
   thiodiazolin 617.  
 — morpholin 93.  
 — phthalidylchinolin 297.  
 Äthoxy-morpholin 93.  
 — naphthothiazol 114.  
 — oximinodimethylcyclo-  
   hexenylisobenzaldoxim  
   26.  
 — oxobenzylbenzooxazin 295.  
 — phenoxazon 129.  
 — phenoxazonoxyd 129.  
 Äthoxyphenyl-acetylpseudo-  
   thiohydantoin 241.  
 — anisalsaldoxim 107.  
 — benzalrhodanin 274.  
 — benzoxazol 117.  
 — benzthiazol 118.  
 — bisdimethylaminophenyl-  
   benzooxazin 421.  
 — furazanoxyd 608.  
 — furfurylidenrhodanin 515.  
 — furazan 608.  
 — iminothiazolidin 289.  
 — indoxazen 116.  
 — isonialsaldoxim 107.  
 — isoxazolidon 194.  
 — oxazol vgl. 113.  
 — ordiazol 607, 608.  
 — ordiazolon 690.  
 — ordiazolthion 690.  
 — pseudothiohydantoin 237,  
   241.  
 — rhodanin 244.  
 — thiodiazolon 690.  
 — thiodiazolthion 693.  
 — thiuret 509.  
 Äthoxy-saccharin 291.  
 — xylidinothiazolin 289.  
 Äthyl-acetisoxim 4.  
 — acetophenonisoxim 34.  
 — äthoxyordiazin 602.  
 — äthoxyordiazincarbon-  
   säure 716.  
 — äthoxyordiazindicarbon-  
   säure 717.  
 — äthyliminotetrahydro-  
   thiazin 143.  
 — äthyliminothiondithiazo-  
   lidin 512.  
 — allylpseudothiohydantoin  
   238.  
 Äthylamino-äthylpropyl-  
   benzolsulfonsäure,  
   Sultam 38.  
 — benzooxazin 186.  
 Äthylamino-benzothiazin 188.  
 — bromphenylthiodiazolon  
   671.  
 — diphenyloxazolin 220.  
 — diphenylthiazolin 221.  
 — mercaptophenylthio-  
   diazolthion 698.  
 — mercaptothiodiazol 675.  
 — mercaptotolylthiodiazol-  
   thion 700.  
 — methyläthylthiazolin 153.  
 — methylthiazolin 147.  
 — phenylmercaptophenyl-  
   thiodiazolthion 696.  
 — thiodiazol 625.  
 — thiodiazolthion 675.  
 — thiotriazol 782.  
 — trimethyldihydrothiazin  
   154.  
 — triphenylmethansulfon-  
   säure, Sultam 83.  
 Äthylanilino-formylpseudo-  
   thiohydantoin 237.  
 — iminodithiazol 535.  
 — methylthiazolin 362.  
 Äthyl-anisalrhodanin 303.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — benzisalsaldoxim 23.  
 — benzisoxazolon 176.  
 — benzooxazin 52.  
 — benzothiazin 52.  
 — benzoxazolon 178.  
 — benzoxazolonanil 178.  
 — benzoxazolencarbonylsäure-  
   methylester 343.  
 — benzoxazolthion 182.  
 — benzoyloxyoxdiazindi-  
   carbonylsäurediäthylester  
   717.  
 — benzthiazol 49.  
 — benzthiazolonimid 184.  
 — berberin 502.  
 — bisaminophenylbenziso-  
   thiazolindioxyd 406.  
 — bisnitrophenylbenziso-  
   thiazolindioxyd 83.  
 — brommerochinen 165.  
 — bromoxyäthylpiperidyl-  
   essigsäure, Lacton 165.  
 — bromsaccharin 108.  
 — bromtarkoninsäure 481.  
 — cantharidinimid 259.  
 — carbonylsalicylamid 282.  
 — chinoxalinophenoxazin  
   778.  
 — cinnamalrhodanin 278.  
 — cumazonsäure 323.  
 — desoxyberberin 492.  
 — diacetoxypheoxazin 127.  
 — dibenzophenthiazin 86.  
 — dihydroberberin 492.  
 — dimethoxymethylendioxy-  
   berbiniumhydroxyd 490.  
 — dimethylaminobenzal-  
   rhodanin 433.  
 Äthyldimethylrhodanin 252.  
 Äthyldiphenyl-benzisothi-  
   azolindioxyd 83.  
 — dihydronaphthooxazin vgl.  
   Äthyldiphenylnaphtho-  
   dihydrooxazin.  
 — endothiatriazolin 774.  
 — naphthodihydrooxazin 91.  
 — oxazol 79.  
 — ordiazolidon 640.  
 Äthylen-aminotetrahydro-  
   naphthol 54.  
 — bisoxobenzooxazin 756.  
 — blau 396.  
 — dibenzthiazol 745.  
 — dicantharidinimid 260.  
 — dimorpholin 7.  
 — dimorpholinbishydroxy-  
   methylat 8.  
 — disaccharin 174.  
 — isocharnstoff 135.  
 — isoselenharnstoff 141.  
 — isothiopharnstoff 136.  
 — oxyphenylbenzamidin 582.  
 — phthalamidsäure 268.  
 — sulfonsäureamid 3 Anm.  
 — thioammelin vgl. 785.  
 Äthyl-furfurin 764.  
 — hydrastimid 536.  
 — hydrokotarnin 472.  
 — hydrokotarninhydroxy-  
   methylat 473.  
 — hydrokotarninoxyd 473.  
 — hyosciniumhydroxyd 103.  
 Äthyliden-anisamidoxim 607.  
 — benzamidoxim 572.  
 — bismethylisoxazolon 754.  
 — cinchoninsäure 212.  
 — naphthamidoxim 580.  
 — rhodanin 256.  
 — tolamidoxim 573.  
 Äthylimidazylmethylbutyro-  
   lacton 632.  
 Äthylimino-äthyltetrahydro-  
   thiazin 143.  
 — dihydrobenzooxazin 186.  
 — dihydrobenzothiazin 188.  
 — thiodiazolin 625.  
 — thionäthyldithiazolidin  
   512.  
 — thionthiodiazolidin 675.  
 — thiotriazolin 782.  
 — trimethyltetrahydro-  
   thiazin 154.  
 Äthyl-isocetoxim 4.  
 — isobenzaldoxim 23.  
 — isoxazolin 13.  
 — isoxazolencarbonylsäure-  
   äthylester 332.  
 — leukazon 773.  
 Äthylmercpto-benzoxazol  
   108.  
 — diphenylthiodiazolin 605.  
 — hydrokotarnin 485.

- Äthylmercapto-hydrokotar-**  
 ninhydroxymethylat 486.  
 — methylldihydrothiazin 95.  
 — methylthiazolin 94.  
 — phenylbenzthiazol 118.  
 — phenylpyrimidinooxazol 781.  
 — phenylthiodiazol 607.  
 — phenylthiodiazolthion 695.  
 — phenyltolylthiodiazolin 605.  
 — tolylthiodiazol 609.  
**Äthyl-methoxymethylen-**  
 dioxymethyltetrahydro-  
 isochinolyacetessigsäure-  
 äthylester 533.  
 — methylenedioxyoxotetra-  
 hydroisochinolin 504.  
 — methylmethoxymethylen-  
 dioxytetrahydroiso-  
 chinolyacetessigsäure-  
 äthylester 533.  
 — methylpseudothio-  
 hydantoin 250.  
 — methylsaccharin 193.  
 — morpholin 6.  
 — naphthalanmorpholin 55.  
 — naphthalsultam 60.  
**Äthylnitro-äthoxyoxdiazin**  
 602.  
 — benzalrhodanin 274.  
 — benzthiazol 185.  
 — isobenzaldoxim 30, 31.  
 — saccharin 175.  
**Äthyl-nitrosaminophenyl-**  
 mercaptophenylthio-  
 diazolithion 696.  
 — oxoäthyliminodithiazolidin  
 510.  
 — oxodihydrooxdiazin-  
 dicarbonsäurediäthyl-  
 ester 721.  
 — oxydihydrochinolin-  
 carbonsäure, Lacton 212.  
 — oxyoxdiazindicarbon-  
 säurediäthylester 721.  
 — phenmorpholin 191.  
 — phenoxazinchinon 279.  
 — phenthiazin 66.  
 — phenylbenzalpseudothio-  
 hydantoin 272.  
 — phenylenisothiokarnstoff  
 184.  
**Äthylphenyl-isoxazol** 58.  
 — isoxazol 202.  
 — isoxazonimid 211.  
 — methylpseudothio-  
 hydantoin 250.  
 — nitrophenyloxidiazolidon  
 640.  
 — oxazolin 53.  
 — ordiazol 577.  
 — ordiazolin 573.  
 — ordiazolon 631.  
 — phenylenisoharnstoff 178.  
**Äthylphenyl-pseudothio-**  
 hydantoin 239, 251; s. a.  
 870.  
 — thiazol 59.  
 — thiazolon 204.  
 — thienylpyrazoliumjodid  
 571.  
 — thiuret 535.  
**Äthyl-piperonylidenrhodanin**  
 542.  
 — pseudothiohydantoin 235,  
 251.  
 — rhodanin 243.  
 — saccharin 108, 172.  
 — salicylalrhodanin 301.  
 — scopolaminiumhydroxyd  
 103.  
 — senföloxyd 510.  
 — tetrahydroberberin 491.  
 — tetrahydroberberinium-  
 hydroxyd 490.  
 — tetramethyltetrahydro-  
 oxaziniumhydroxyd 10.  
 — thiazolidonäthylimid 137.  
 — thiazolidonanil 152.  
 — thiazolin 13.  
**Äthylthio-** s. a. **Äthylmer-**  
 capto-.  
**Äthyl-thiocarbamidsäureazid**  
 782 Anm.  
 — thiophenmorpholin 197.  
 — thiothiazolidon 152.  
 — toluidinomethylthiazolin  
 362, 363.  
 — tolylpseudothiohydantoin  
 252.  
 — trimethyltetrahydrooxazin  
 10.  
 — triphenazinooxazin 778.  
 — vanillalrhodanin 310.  
**Allo-kaffein** 787.  
 — kryptopin 521, 522.  
 — kryptopinkhydroxymethy-  
 lat 522.  
**Allylamino-benzooxazin** 186,  
 191.  
 — benzothiazin 188.  
 — mercaptothiodiazol 675.  
 — methylldihydrothiazin 152.  
 — methylthiazol 159.  
 — methylthiazolin 147.  
 — methylthiodiazol 639.  
 — phenylthiodiazol 647.  
 — thiodiazol 625.  
 — thiodiazolthion 675.  
 — thiotriazol 782.  
**Allyl-anisalrhodanin** 303.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — cantharidinimid 259.  
 — cinnamalrhodanin 278.  
 — dimethoxymethylendioxy-  
 dimethylaminoäthylben-  
 zalphthalimidin 537.  
 — dimethylaminobenzal-  
 rhodanin 434.  
**Allyl-dioxotetrahydrothiazin**  
 248.  
 — dioxothiazolidin 235.  
 — hydrastimid 537.  
 — hydrastimidhydroxyallylat  
 537.  
**Allylimino-dihydrobenzoox-**  
 azin 186; s. a. 191.  
 — dihydrobenzothiazin 188.  
 — dimethylthiodiazolin 630.  
 — methyltetrahydrothiazin  
 152.  
 — methylthiodiazolin 626,  
 629.  
 — phenylthiodiazolin 647.  
 — thiodiazolin 625.  
 — thionthiodiazolidin 675.  
 — thiotriazol 782.  
**Allyl-methylthiazolidonimid**  
 149.  
 — nitrobenzalrhodanin 274,  
 275, 276.  
 — phenylbenzalpseudothio-  
 hydantoin 272.  
 — piperonylidenrhodanin  
 542.  
 — pseudothiohydantoin 235.  
 — pseudothiohydantoinpro-  
 pionsäure 350.  
 — rhodanin 243.  
 — salicylalrhodanin 301.  
 — thiocarbamidsäureazid  
 782 Anm.  
 — vanillalrhodanin 310.  
**Amido-** s. a. **Amino-**.  
**Amidogallaminblau** 442.  
**Amine** s. Monoamine, Di-  
 amine usw.  
**Amino-acetaminobenzthiazol**  
 426.  
 — äthansulfonsäure, Sultam  
 3.  
 — äthenylbenzamidoxim 728.  
 — äthoxyphenoxazon 422.  
 — äthylcantharidinimid 260.  
 — äthylenblau 409.  
 — äthylphenylisoxazol 211.  
 — aminophenylbenzsoxazol  
 402.  
 — aminophenylbenzthiazol  
 402.  
 — amyliisoxazol 164.  
 — anilinobenzophenazo-  
 niumhydroxyd 404, 406.  
 — anilinophenazthionium-  
 hydroxyd 396.  
 — anisoyloxidiazol 703.  
 — anthrathiazol 430.  
**Aminoozoverbindungen**  
 der Heteroklasse 1 O, 1 N  
 457.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 735.  
**Aminobenzalrhodanin** 433.

- Amino-benzenylbenzamid-oxim 730.  
 — benzisothiazoldioxyd 171.  
 — benzisothiazolondioxyd 426.  
 — benzoesäuresulfimid 426.  
 Aminobenzolazo- s. a. Anilin-azo-.
- Aminobenzolazomethyl-isoxazol 258.  
 — naphthoimidazoloxyd vgl. 735.
- Aminobenzo-oxazin 186.  
 — phenazoxoniumhydroxyd 380, 381, 382, 383; Pseudobase 381.  
 — phenoxazin 383.  
 — phenoxazon 417, 418, 419.  
 — selenodiazol 727.  
 — thiazin 187.  
 — thiodiazol 726.
- Amino-benzoxazol 177.  
 — benzoxazolcarbonsäure 448.  
 — benzoylfurazan 682.  
 — benzoyloxidiazol 682.  
 — benzthiazol 182, 366.  
 — benzthiazolazonaphthylamin 456.  
 — benzthiazolon 427.
- Aminobisdiäthylamino-phenazthioniumhydroxyd 409.  
 — sulfophenylxanthen, Sultam 534.  
 — xanthylbenzoesäure, Lactam 431.
- Aminobisdimethylamino-phenazthioniumhydroxyd 408.  
 — phenthiazin 408.
- Amino-bisnitrophenyloxidiazolin 729.  
 — brommethyloxazolin 146.  
 — brommethylothiazolin 149.
- Aminocarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 436.
- Amino-chlorphenylbenzylisoxazol vgl. 224.  
 — cyanthiazol 333.
- Aminodiäthylamino-benzophenazoxoniumhydroxyd 404.  
 — methylphenazthioniumhydroxyd 402.  
 — phenazthioniumhydroxyd 395.  
 — phenoxazon 415.
- Amino-dibenzophenazoxoniumhydroxyd 387; Pseudobase 387.  
 — dibenzophenoxazin 407.  
 — difurylthiazol 790.  
 — dihydrooxazin 142.
- Amino-dihydroselenazin 143.  
 — dihydrothiazin 142.  
 — dimethoxyphthalidyl-essigsäure, Lactam 311.
- Aminodimethylamino-benzalrhodanin 435.  
 — benzophenazoxoniumhydroxyd 404.  
 — methylbenzophenazoxoniumhydroxyd 406.  
 — methylphenazoxoniumhydroxyd 400.  
 — methylphenazthioniumhydroxyd 402.  
 — methylxanthylbenzoesäure, Lactam 432.  
 — oxyphenazthioniumhydroxyd 411.  
 — oxyphenoxazin 414.  
 — phenazthioniumhydroxyd 392.  
 — phenoxazon 415.  
 — phenthiazin 392.
- Amino-dimethylbenzimidazoloxyd vgl. 727.  
 — dimethylphenoxazon 417.  
 — dimethylthiazolin 153.  
 — dimethyltolylbenzthiazol 378, 379.  
 — dioxyulfophenylxanthen, Sultam 494.  
 — dioxyxanthylbenzoesäure, Lactam 307.  
 — diphenylisoxazol 222.  
 — diphenyloxazolin 220.  
 — diphenyloxidiazolin 728.  
 — diphenylthiazol 223.  
 — ditolyloxidiazolin 729.
- Aminoformyl-acetisoxim 5.  
 — anisocaldoxim 107.  
 — benziscaldoxim 26.  
 — cuminiscaldoxim 37.  
 — furfuriscaldoxim 463.  
 — iminomethylthiazolincarbon-säure 337.  
 — isoacetoxim 5.  
 — isocanisaldoxim 107.  
 — isobenzaldoxim 26.  
 — isocuminaldoxim 37.  
 — isofurfuraldoxim 463.  
 — isocinnanthaldoxim 11.  
 — isopiperonaloxim 540.  
 — isosalicylaldoxim 105.  
 — isotoluyldoxim 33.  
 — isozimtdoxim 48.  
 — nitroisobenzaldoxim 29, 31, 33.  
 — önanthiscaldoxim 11.  
 — piperonalisoxim 540.  
 — salicyliscaldoxim 105.  
 — thioglykolsäure, Lactam 233.  
 — thiomilchsäure, Lactam 250.
- Aminoformyl-toluyli-saldoxim 33.  
 — vanillinisoxim 125.  
 — zimtisaldoxim 48.
- Amino-furazancarbonsäureamid 718.  
 — hemipinphenylhydrazid 330.  
 — hemipinsäure, Anhydrid 330.  
 — hexylisoxazol 164.  
 — iminobenzthiazolin 426.  
 — jodmethyloxazolin 146.  
 — jodmethylthiazolin 151.  
 — leukomethylenblau 408.
- Aminomercapto- s. a. Mercaptoamino-.
- Aminomercapto-phenylthiodiazolthion 698.  
 — thiodiazol 674.  
 — tolylthiodiazolthion 700.
- Aminomethoxy- s. a. Methoxyamino-.
- Amino-methoxydimethylphenoxazon 423, 424.  
 — methoxyphenoxazon 422.  
 — methyläthylisoxazol 162.  
 — methylbenzophenazoxoniumhydroxyd 384; Pseudobase 384.  
 — methylbenzthiazol 193.  
 — methylenblau 408.
- Aminomethyl-isopropylphenylbenzoxazol 379.  
 — isoxazol 157.  
 — morpholiniumhydroxyd 8.  
 — naphthoimidazoloxyd vgl. 728.  
 — oxazolin 144.  
 — phenmorpholin 365.  
 — phenoxazon 416.  
 — phenylbenzthiazol 375.  
 — phenylisoxazol 210.  
 — phenylmercaptophenylthiodiazolthion 696.  
 — phenylpyrazolyloxyessigsäure, Lactam 783.  
 — selenazol 161.  
 — selenazolcarbonsäure 339.  
 — selenazolin 152.  
 — thiazol 158, 159, 162.  
 — thiazolcarbonsäure 336, 338.  
 — thiazolcarbonsäureäthylester 338.  
 — thiazolcarbonsäureamid 337.  
 — thiazolin 146.  
 — thiazolylessigsäure 340.  
 — thiodiazol 629.  
 — tolylisoxazol 211.
- Amino-morpholin 8.  
 — naphthothiazol 215, 216.  
 — naphthsultamsulfonsäure 448.

- Aminonaphthyl-mercaptophenylthiodiazolthion 696.  
 — ordiazolon 666.  
 — ordiazolthion 666.  
 — oxyessigsäure, Lactam 216.  
 — thiodiazolon 673.  
 Amino-nitrobenzalrhodanin 275.  
 — oxazolin 135.  
 — ordiazolonpropionsäure-äthylester 666.  
 — ordiazolthionpropionsäureäthylester 667.  
 Amino-oxo- s. a. Oxoamino-  
 Amino-oxocarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 448.  
 Amino-oxo-oximinisoxazolin vgl. 432.  
 Amino-oxo- s. a. Oxyamino-  
 Amino-oxo-äthoxyphenazoniumhydroxyd 422.  
 — benzooxazin 427.  
 — benzophenazoniumhydroxyd 419.  
 — benzothiazin 427.  
 — benzoxazolcarbonsäure 448.  
 — benzthiazol 427.  
 Amino-oxycarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 438.  
 Amino-oxo-dimethylphenazoniumhydroxyd 417.  
 — methoxydimethylphenazoniumhydroxyd 423, 424.  
 — methoxydimethylphenoxazin 423.  
 — methyloxazolin 290.  
 Amino-oxo-oxocarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 448.  
 Amino-oxo-phenazoniumhydroxyd 412.  
 Amino-oxo-sulfonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 450.  
 Amino-oxo-thiodiazol vgl. 732.  
 — paraldimin 461.  
 — phenazoniumhydroxyd 372.  
 — phenazthioniumhydroxyd 373.  
 — phenmorpholon 427.  
 — phenoxazin 388, 389.  
 — phenoxazinsulfonsäure 449.  
 — phenoxazon 412.  
 — phenoxazoncarbonsäure 438.  
 — phenthiazin 389, 391, 400.  
 — phenthiazin 372.  
 — phenthiazon 413.  
 Aminophenyl-aminophenylisoxazol 403.  
 — benzoxazol 375.  
 — benzthiazol 375.  
 — benzylisoxazol 223.  
 — furazanoxyl 646.  
 — furozan 646.  
 — glyoximperoxyd 646.  
 — isoxazol 199, 201.  
 Aminophenyl-mercaptop-methylbenzthiazol 111.  
 — phenylthiodiazolthion 696.  
 — thiodiazolthion 694.  
 — tolythiodiazolthion 699, 700.  
 Aminophenyl-methoxyphenylisoxazol 417.  
 — methyloxidiazolon 627.  
 — naphthothiazolsulfonsäure 449.  
 — ordiazol 646.  
 — ordiazolon 666.  
 — ordiazoloxyl 646.  
 — selenazol 206.  
 — thiazol 204.  
 — thiodiazol 647.  
 — thiodiazolon 669.  
 Amino-propylphenylisoxazol 212.  
 — rhodanin 245.  
 — saccharin 426.  
 — selenazol 156.  
 — selenazolin 141.  
 — styrylnaphthothiazol 385, 386.  
 Aminosulfonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 448.  
 Amino-thiazol 155.  
 — thiazolcarbonsäure 335.  
 Amino-thiazolcarbonsäure-äthylester 335.  
 — amidoxim 333.  
 — nitril 333.  
 Amino-thiazoldicarbonsäure 352.  
 — thiazolin 136.  
 — thiazolon vgl. 425.  
 Amino-thiazolthiocarbonsäureamid 384.  
 — iminomethyläther 335.  
 Amino-thiazolyl-essigsäure 336.  
 — isobuttersäureäthylester 340.  
 — isobuttersäuremethylester 340.  
 — propionsäuremethylester 339.  
 Amino-thio-diazol 624.  
 — diazolon 667.  
 — diazolthion 674.  
 — diphenylamin 372.  
 — formylglykolsäure, Lactam 233.  
 — phenmorpholon 427.  
 — triazol 781.  
 Amino-toluidinophenazthioniumhydroxyd 397.  
 — tolylfulfuran 683.  
 — tolyloxidiazol 683.  
 — tolylisoxazol 208.  
 — tolyloxidiazolon 666.  
 — tolythiodiazolon 672.  
 — triphenylmethansulfonsäure, Sultam 83.  
 Amyl- s. a. Isoamyl-  
 Amyl-isoxazol 19.  
 — isoxazon 164.  
 — isoxazonimid 164.  
 Anhalonin 471.  
 Anhydro-acetaminisoxaphthalsäure 346.  
 — acetaminoterephthalsäure 347.  
 — acetophenonoximcarbonsäure 206; Dibromderivat 206.  
 — acetoxybenzoylanthranilsäure 294.  
 — acetylanthranilsäure 207.  
 — acetylanthranoylanthranilsäure 429.  
 — acetylbromanthranilsäure 207.  
 — acetylnitroanthranilsäure 207, 208.  
 — äthoxydesoxybenzoinoximcarbonsäure 295.  
 — aminohemipinsäure 330.  
 — aminomercaptoanthrachinonoxim 430.  
 — anthranoylanthranilsäure 429.  
 — benzolsulfonylanthranoylanthranilsäure 429.  
 — benzophenonoximcarbonsäure 221.  
 — benzophenonoximidcarbonsäure 348.  
 — benzoylanthranilsäure 221.  
 — benzylhydrasteinnoxim 553.  
 — berberinacetone 525.  
 Anhydrobis-acetaminotolylsäure 427.  
 — äthylsulfobenzylaminophenazthioniumhydroxyd 398.  
 — diäthylaminophenylhydr-azinoxanthylbenzoesäure 432.  
 — hydroxylaminodimethylheptanon 623.  
 — oxyvinylbenzoesäureimid 283.  
 Anhydrobrom-acetylanthranilsäure 207.  
 — camphersulfamid 21.  
 — ekgonin 167.  
 — opiansäureoxim 300.

- Anhydrobrom-oxymethylen-  
dioxyethylisochino-  
liniumhydroxyd 479.  
— phenylthiobenzaminopro-  
pionsäure vgl. 293.  
— tarkonin 479.
- Anhydro-campfersulfamid 20.  
— chlorbromcampfersulf-  
amid 21.  
— chlorcampfersulfamid 21.  
— dehydracetsäurephenyl-  
hydrazon 642.  
— desoxybenzoinoximcarbon-  
säure 223.  
— desoxybenzoinoximdicar-  
bonsäure 348.  
— diacetonhydroxylamin 14.  
— diäthoxyphenylhydrazino-  
xanthylbenzoesäure 308.  
— diäthylbissulfobenzylthio-  
nin 398.  
— dibromcampfersulfamid  
21.  
— dichinoyltrioxim 681.  
— dichloracetylanthranil-  
säure 207.  
— dichlorcampfersulfamid  
21.  
— dichlorphenylhydrazino-  
xanthylbenzoesäure 230.  
— dimethoxyphenylhydrazino-  
xanthylbenzoesäure 308.  
— dimethylbisoximinoäthyl-  
pyron 753.  
— dinitrooximinophenyl-  
butylencarbonensäure vgl.  
212.  
— dioxyhydroxylaminoxan-  
thylbenzoesäure 307.  
— dioxyphenylhydrazino-  
xanthylbenzoesäure 308.  
— guanidinodihydrothiodi-  
azincarbonensäuredioxyd  
797.
- Anhydrohydrastinin-aceton  
505.  
— acetophenon 507.  
— malonsäurediäthylester  
528.  
— phenylessigsäureäthylester  
527.
- Anhydro-hydrastonsäureoxim  
546.  
— hydrastonsäurephenyl-  
hydrazon 757.  
— hydroxylaminodioxyzan-  
thylbenzoesäure 307.  
— jodoxymethylendioxy-  
methylisochinolinium-  
hydroxyd 481.  
— jodtarkonin 481.
- Anhydrokotarnin-acetessig-  
säureäthylester 533.  
— aceton 519.
- Anhydrokotarnin-acetonyl-  
aceton 521.  
— acetophenon 520.  
— acetylacetone 520.  
— äthylacetessigsäureäthyl-  
ester 533.  
— benzoylessigsäureäthyl-  
ester 533.  
— benzylacetessigsäureäthyl-  
ester 533.  
— benzylcyanid 530.  
— cumaron 477.  
— cyanessigsäureäthylester  
531.  
— malonsäurediäthylester  
531.  
— methylpropylketon 519.  
— phenylessigsäureäthylester  
530.  
— resorcin 495.
- Anhydro-menthencarbon-  
säureoxim 167.  
— mercaptoaminocanthraci-  
nonoxim 430.  
— mercaptoanthrachinon-  
oxim 224.
- Anhydromethenylbisindan-  
dion-oxim 283.  
— trioxim 284; Dibenzoat  
284.
- Anhydromethyl-aminobenz-  
aldehyd 41.  
— benzylketoximcarbonensäure  
210.  
— bromoxymethylendioxy-  
isochinoliniumhydroxyd  
479.  
— campfersulfamid 22.  
— cyclohexantrioxim 632.  
— desoxybenzoinoximcar-  
bonsäure 224.  
— hydrasteinoxim 552.  
— hydrasteinphenylhydr-  
azon 759.  
— jodoxymethylendioxyiso-  
chinoliniumhydroxyd 481.
- Anhydro-naphthalaldehyd-  
säureoxim 218.  
— naphthaldoximcarbon-  
säure 218.  
— narceinoxim 553.  
— narceinphenylhydrazon  
759.  
— narceonsäureoxim 552.  
— narceonsäurephenylhydr-  
azon 757.  
— nitroacetaminoisophthal-  
säure 346.  
— nitroacetylanthranilsäure  
207, 208.  
— nitrobenzoylanthranil-  
säure 222.  
— nitropropionylanthranil-  
säure 210.
- Anhydro-nitrosooxyäthyl-  
phthalamidsäure 268.  
— nitrosooxypropylphthal-  
amidsäure 269.  
— normarceinoxim 553.  
— opiansäureazin 705.  
— opiansäureoxim 300.
- Anhydrooximino-äthylnico-  
tinsäure 648.  
— benzylpicolinsäure 656.  
— carboxybenzylidiphenyl-  
oxyd 508.  
— methylbenzylpicolinsäure  
656.  
— methylnaphthoesäure 218.  
— methyloxoximinoäthyl-  
phenylpyrazol vgl. 796.  
— propylbenzoesäure 210.
- Anhydrooxy-äthylcarbamid-  
säure 135.  
— äthylphthalamidsäure 268.  
— benzalbenzamidinsulfon-  
säure 743.  
— benzolsulfonylhydrazino-  
benzoesäure 638.  
— methylbenzaltolamidin-  
sulfonsäure 743.  
— oximinoidenylidioximino-  
hydrindylidenmethan  
284.  
— oxindenyloxoximino-  
hydrindylidenmethan  
283.  
— phenylthiotetrahydrochin-  
azolin 593.  
— propylphthalamidsäure  
268, 269.  
— toluolsulfonylhydrazino-  
benzoesäure 638.
- Anhydrophenyl-benzophenon-  
oximcarbonensäure 229.  
— carboxyglycylglycin 246.
- Anhydrophenylhydrazino-  
diäthoxyxanthylbenzoe-  
säure 308.  
— dimethoxyxanthylbenzoe-  
säure 308.  
— dimethylxanthylbenzoe-  
säure 231.  
— dioxyxanthylbenzoesäure  
308.  
— xanthylbenzoesäure 230.
- Anhydro-phenyloximino-  
methyloxoximinoäthyl-  
pyrazol vgl. 796.  
— phenyloxybenzalhydrazin-  
phosphinsäure 810.  
— phthalaldehydsäureoxim  
198.  
— phthalonsäureoxim 346.  
— propionynitroanthranil-  
säure 210.  
— propiophenonoximcarbon-  
säure 210.



- Anhydro-sulfoanilinophenaz-  
 thioniumhydroxyd 374.  
 — taurin 3.  
 — tauroammelin vgl. 797.  
 — tolamidoximbenzolsulfonat  
 vgl. 741.  
 — triketosantonsäuredioxim  
 722.  
 Anilinazomethylphenylisox-  
 azol 454.  
 Anilino-äthylthiazolin 152.  
 — anisoyloxidiazol 703.  
 — benzalrhodanin 274.  
 — benzisothiazoldioxyd 171.  
 — benzoxazin 187, 191.  
 — benzophenoxazon 420.  
 — benzothiazin 188.  
 — benzoxazol 178.  
 — benzoyloxidiazol 681.  
 — benzthiazol 183.  
 — benzylthiazolin 196.  
 — bisacetaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd 409.  
 — brommethylbenzisox-  
 azolin 35.  
 — brommethylthiazolin 150.  
 — bromphenylthiodiazolon  
 671.  
 — cantharidinimid 260.  
 — chlormethylbenzisox-  
 azolin 35.  
 — chlorphenylthiodiazolon  
 670.  
 — diäthoxyxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 308.  
 — dihydrogallorubin 312;  
 s. a. 870.  
 — dimethoxyxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 307, 308.  
 — dimethylaminobenzal-  
 rhodanin 435.  
 — dimethylphenylthiodiazo-  
 lon 673.  
 — dimethylthiazolin 153.  
 — dimethylxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 231.  
 — dioxyxanthylbenzoesäure,  
 Lactam 307, 308.  
 — diphenylendothiotriazolin  
 777.  
 — diphénylenoxazol 225.  
 — diphenyloxazolin 220.  
 — diphenylthiodiazolin 640.  
 Anilinoformyl-furypyrazolon  
 639.  
 — glykolsäure, Lactam 232.  
 — mandelsäure, Lactam 266.  
 — milchsäure, Lactam 249.  
 — nitrotolylbenzoxazin  
 582.  
 — nitrotolylbenzoxdiazin  
 582.  
 — thioglykolsäure, Lactam  
 238.  
 Anilino-formylthiomilchsäure,  
 Lactam 250.  
 — furfurylidenrhodanin 515.  
 — furylnaphthoimidazol 597.  
 — mercaptothiodiazol 676.  
 Anilinomethyl-äthylthiazolin  
 153.  
 — benzoxazol 193.  
 — dihydrothiazin 152.  
 — oxazolin 144.  
 — phenylthiodiazolin 622.  
 — thiazol 159.  
 — thiazolin 147.  
 — thiodiazol 630.  
 Anilino-naphthooxazol 214,  
 215.  
 — naphthylthiodiazolon 673,  
 674.  
 — naphthylthiodiazolthion  
 677.  
 — nitrophenylthiodiazolon  
 671.  
 — oxazolin 136.  
 — oxybenzophenazononium-  
 hydroxyd 420.  
 — oxymethoxyxanthyl-  
 benzoesäure, Lactam 308.  
 — phenanthrenooxazol 225.  
 — phenazononiumhydroxyd  
 372.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 373.  
 Anilinophenyl-benzophen-  
 thiazin 403.  
 — dihydrothiazin 196.  
 — nitrophenylthiodiazolin  
 641.  
 — oxdiazolon 666.  
 — phenoxazin 390.  
 — styrylthiodiazolin 650.  
 — thiazolin 195.  
 — thiodiazol 645, 648.  
 — thiodiazolon 670.  
 — thiodiazolonanil vgl. 732.  
 — thiodiazolthion 676.  
 Anilino-pseudothiohydantoin  
 242.  
 — pyridylthiodiazol 784.  
 — rhodanin 245.  
 — salicylalrhodanin 302.  
 — tetramethoxyxanthyl-  
 benzoesäure, Lactam 314.  
 — tetraoxyxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 313.  
 — thiazol 155.  
 — thiazolin 137.  
 — thiodiazol 624, 625.  
 — thiodiazolthion 676.  
 — thiuret 510.  
 — tolyloxidiazol 682.  
 — tolylthiodiazolon 672.  
 — trimethylbenzoxazol 197.  
 — trimethyldihydrothiazin  
 154.  
 Anilino-trioxyumaronyl-  
 oxindol vgl. 436.  
 — xanthylbenzoesäure,  
 Lactam 230.  
 Anisal-aminomercaptofenyl-  
 thiodiazolthion 699.  
 — carbamidoxim 107.  
 Anisaldoximperoxyd 107,  
 Anisalrhodanin 303.  
 Anisénylanisamidoxim 618.  
 Anisidinomethylloxazolin 144.  
 Anisicaldoximcarbonsäure-  
 amid 107.  
 Anisolazo-oxydimethylisoxazol  
 256.  
 — methylisoxazolon 256.  
 Anisoyl-bisdimethylamino-  
 phenthiazin 398.  
 — leukomethylenblau 398.  
 — oxdiazolonanil 703.  
 — oxdiazolonbenzylimid 703.  
 — oxdiazolonimid 703.  
 — pseudothiohydantoin 238.  
 Anissäuresulfimid 291.  
 Anthrachinonthiazol 224.  
 Anthradithiazol 745.  
 Anthranil 39.  
 Anthranil-aldehyd 199.  
 — carbonsäure 264, 319.  
 — dichlorid 41.  
 — essigsäure 321.  
 Anthranilo-papaverin 620.  
 — papaverinsulfonsäure 725.  
 Anthranilsäure-carbonsäure-  
 anhydrid 264.  
 — formalid 189.  
 Anthranoyl-anthranil 429.  
 — anthranilsäure, Anhydrid  
 429.  
 Anthrathiazol 224.  
 Anthroxan 39.  
 Anthroxan-aldehyd 199.  
 — säure 319.  
 Antipyrilmorpholin 8.  
 Apöthyltheobromin 787.  
 Apocinchenoxyssäurelacton  
 297.  
 Apokaffein 786.  
 Apophyllensäure 545.  
 Apocopolamin 99.  
 Atropylscopin 99.  
 Atroscin 102.  
 Atroscin-hydroxyäthylat 108.  
 — hydroxymethylat 103.  
 Azdioxiazin, Derivate vgl.  
 789.  
 Azimido- s. a. Azimino-.  
 Azimidomethylthiazol-car-  
 bondsäure 339.  
 — carbonsäureäthylester 339.  
 Aziminophenylmercapto-  
 phenylthiodiazolthion  
 697.  
 Azo-benzanylhyperoxyd 27.  
 — benzil 88.

Azocarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 457.  
 Azo-resorcin 128.  
 — sulfime (Bezeichnung) 562.  
 Azosulfonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 457.  
 Azotetramethoxydibenzylätherdicarbonsäure 717.  
 Azoverbindungen der Heteroklasse 1 O, 1 N 453.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 733.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 760.  
 Azoxime (Bezeichnung) 562.  
 Azoxy-diphenylmethandicarbonsäure vgl. 716.  
 — stillbendicarbonsäureanhydrid 687.  
 Azoxyverbindungen der Heteroklasse 1 O, 1 N 458.  
 Azparacetaldehyd 539.  
 Arthion 115.

## B.

Bebeerin vgl. 751.  
 Benz- s. auch Benzo-.  
 Benzalmino-chlormethyl-oxazolidon 145.  
 — cyanthiazol 436.  
 — mercaptophenylthiodiazolthion 698.  
 — morpholin 9.  
 — thiazolthiocarbonsäureamid 436.  
 Benzalbis-aminothiazol 155.  
 — hydrokotarnin 769.  
 — iminothiazolin 155.  
 — methoxymethylendioxy-methyltetrahydroisochinolin 769.  
 — methylisoxazonol 755.  
 — methylmethoxymethylendioxytetrahydroisochinolin 769.  
 — thienylindol 750.  
 Benzal-carbamidoxim 26.  
 — chrysean 436.  
 — cinchomerid 222.  
 — diacetonalamin 38.  
 Benzalaldoximperoxyd 27.  
 Benzalfurylpyrazolon 656.  
 Benzalmerid 222.  
 Benzal-rhodanin 272.  
 — rhodaninessigsäure 274.  
 Benzamidoxim-buttersäure, Lactam 651.  
 — essigsäure, Lactam 649.  
 — propionsäure, Lactam 650.  
 — isobuttersäure, Lactam 651.  
 Benzamino-benzthiazol 183.  
 — desoxybenzoin 123.

Benzamino-methylisopropylphenylbenzoxazol 379.  
 — morpholin 9.  
 — phenoxazon 413.  
 — phenylisoxazol 202.  
 — phenylmethyloxidiazolon 628.  
 — thiazolthiocarbonsäureamid 335.  
 Benzenylacetamidoxim 575.  
 Benzenylamino-kresol 75.  
 — naphthol 82.  
 — oxyphenanthren 90.  
 — phenol 72.  
 — resorcin 117.  
 — thiokresol 76.  
 — thionaphthol 82.  
 — thiophenol 74.  
 Benzenyl-anisamidoxim 614.  
 — benzamidoxim 587.  
 — benzamidoximcarbonsäure 712.  
 — cyanphenacetamidoxim 712.  
 — naphthamidoxim 598.  
 — nicotenyamidoxim 778.  
 — oxyaminophenanthren 90.  
 — phenacetamidoxim 593.  
 — tolamidoxim 594.  
 — tribromaminonaphthol 83.  
 Benz-furazan 568.  
 — furazanchinonoxim 681.  
 — furazanoxymyl 740.  
 — furoxon vgl. 740.  
 — furoxanchinondioxim vgl. 754.  
 Benzilam 88.  
 Benzil-dioximdicarbonsäure, Dianhydrid 756.  
 — imid 123.  
 Benzimidazoldicarbonsäureanhydrid 683.  
 Benzimino-phenylthiodiazolin 626.  
 — thiazolinthiocarbonsäureamid 335.  
 Benzisoaldoxim vgl. 22.  
 — aldoximcarbonsäureamid 26.  
 — aldoximessigsäure 27.  
 — oxidiazol 568.  
 — oxidiazoloxymyl 740.  
 — thiazol 39, 42.  
 Benzisothiazolon-carbonsäuredioxymyl 341, 342.  
 — dioxymyl 168; s. s. 870.  
 — sulfamidoxymyl 358.  
 Benz-isoxazol 39.  
 — isoxazolcarbonsäure 319.  
 — isoxazon 176.  
 — isoxazolylessigsäure 321.  
 Benzo- s. auch Benz-.  
 Bensodimethylheptoxidiazin 577.

Benzoessäure-azophenylisoxazonol 270.  
 — sulfimid 168; s. s. 870.  
 — sulfonsäureimid 168; s. s. 870.  
 Benzo-isatösäureanhydrid 278.  
 — isothiazol 39, 42.  
 — isoxazol 39.  
 Benzolazo-aminomethylisoxazol 256.  
 — aminomethylnaphthimidazoloxymyl vgl. 735.  
 — methylisocetaldoxim 453.  
 — methylisoxazonol 255.  
 Benzolazooxy-dimethylbenzoxazol 455.  
 — methylbenzoxazol 455.  
 — methylisoxazol 255.  
 — methylisoxazonol 298.  
 — methylphenylbenzoxazol 455; Derivate 455, 456.  
 — oxymethylisoxazonol 298.  
 — phenylbenzoxazol 455.  
 — phenylisoxazol 270.  
 Benzolazophenyl-dithiodiazoloxymyl 760.  
 — isoxazolcarbonsäure 457.  
 — isoxazonol 270.  
 — oxidiazolon 734.  
 — oxidiazolthion 734.  
 — oxythiodiazolinybenzoessäure, Lacton 760.  
 — phenyliminodithiodiazolin 734.  
 — thiodiazolon 734.  
 — thiodiazolonanil 734.  
 — thiodiazolthion 734.  
 Benzoldisulfonylhydroxylamin vgl. 463.  
 Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthrilsäure, Anhydrid 429.  
 — oxodihydrobenzooxidiazin 638.  
 — oxyacetoxymethylaminophenoxazincarbonsäuremethylester 441.  
 — oxydiäthylaminophenoxazincarbonsäureamid 444.  
 — oxydimethylamino-phenoxazincarbonsäureamid 443.  
 — oxydimethylamino-phenoxazincarbonsäuremethylester 441.  
 — prune 441.  
 Benzo-methylheptoxidiazin 576.  
 — methylphenylheptoxidiazin 594.  
 — nitriloxymyl 38.  
 — oxazin (Bezeichnung) 44.  
 — oxidiazol 567, 568.

- Benzo-oxdiazoloxyd vgl. 740.  
 — phenazthioniumhydroxyd 80, 81.  
 Benzophenonoxim-carbonsäure, Anhydrid 221.  
 — dicarbonsäure, Anhydrid 348.  
 Benzo-phenoxazim 382.  
 — phenoxazin (Bezeichnung) 80, 81.  
 — phenoxazon 121, 122.  
 — phenoxazonimid vgl. 226.  
 — phenthiazin 80, 81.  
 — phenthiazon 122.  
 — selenodiazol 569.  
 — thiazin 44.  
 — thiazincarbonsäureamid 45.  
 — thiazinthiocarbonsäure-anilid 45.  
 — thiodiazindioxyd 570.  
 — thiodiazol 567, 569.  
 Benzothiadiazol-carbonsäure 708.  
 — hydroxyäthylat 568.  
 — hydromethylat 568.  
 Benzoxazol 42.  
 Benzoxazon 177.  
 Benzoxazon-anil 178.  
 — carbonsäure 343.  
 — carbonsäuremethylester 343.  
 — imid 177.  
 — phenylhydrazon 178.  
 — sulfonsäure 358, 359.  
 Benzoxazolthion 181.  
 Benzoyl-acetisooxim 4.  
 — acetondiazonanhydrid 651.  
 — alaninlacton 210.  
 — anilinothiodiazol 726.  
 — anthranil 221.  
 — anthranilazophenol 456.  
 — anthranilsäure, Anhydrid 221.  
 — benzisoxazon 176.  
 — benzoessäureoxim, Salze 221.  
 — benzoxazon 178.  
 — benzylhydroxylamin vgl. 104.  
 — bisdimethylaminophenthiazin 398.  
 — carbonylsalicylamid 263.  
 — chelidonin 557.  
 — chrysean 335.  
 — desylamin s. Benzamino-desoxybenzoin.  
 — diazoessigester 709.  
 — dibenzophenthiazin 86.  
 — dibenzoyloxynaphthylendifurfurylamin 495.  
 — dimethyloxazolidin 17.  
 — diphenyloxidiazolin 581.  
 Benzoylenbenzisothiazol 224.  
 Benzoyl-essigesterdiazonanhydrid 709.  
 — hyoscin 102.  
 — isoacetoxim 4.  
 — isocinchonin 583.  
 — isonitrosocampher vgl. 104.  
 — isopseudocinchonin 583.  
 — leukomethylenblau 398.  
 Benzoylmercapto-methylthiodiazolthion 694.  
 — naphthylthiodiazolthion 700.  
 — phenylthiodiazolthion 695.  
 — thiodiazolthion 693.  
 — tolylthiodiazolthion 699.  
 Benzoyl-methylnaphthodihydrooxazin 61.  
 — methylphenmorpholin 36.  
 — methylphenyloxazolidin 37.  
 — methylphenyloxidiazolin 573.  
 — morpholin 7.  
 — naphthalanmorpholin 55.  
 — oxazolidon 142.  
 Benzoyloxidiazolon-anil 681.  
 — imid 682.  
 — tolylimid 682.  
 Benzoyloxy-äthylloxidiazin-dicarbonsäurediäthylester 717.  
 — amyloxazol 103.  
 — benzenylbenzamidoxim 613, 614.  
 — benzylbenzisaldoxim 105.  
 — benzylisobenzaldoxim 105.  
 — dimethylbenzoxazol 112.  
 — diphenylbisoxazolobenzol 750.  
 — methylbenzoxazol 111.  
 — methylphenylbenzoxazol 119.  
 Benzoyloxyphenyl-anthrachinonoxazol 309.  
 — benzisaldoxim 26.  
 — benzoxazol 117.  
 — furylpyrazol 604.  
 — isobenzaldoxim 26.  
 — isoxazol vgl. 113.  
 — phthalylbenzoxazol 309.  
 Benzoyl-phenmorpholon 191.  
 — phenthiazin 66.  
 — phenylhydrazidophosphorsäurelacton 811.  
 — phenylhydroxylamin vgl. 104.  
 — saccharin 174.  
 — scopolin 98.  
 — thiophenmorpholon 192.  
 — triphenyloxidiazolin 598.  
 Benz-thiazol 43.  
 — thiazolcarbonsäure 390; Derivate 390, 321.  
 — thiazolon 182.  
 Benzthiazolon-acetimid 183.  
 — anil 183.  
 — benzimid 183.  
 — carbonsäurenitril 343.  
 — imid 182.  
 Benzthiazolthiocarbonsäure-anilid 321.  
 — sulfoanilid 321.  
 Benzthiazolthion 185.  
 Benzthiazolyl-propionsäure 322.  
 — thiopropionsäureanilid 323.  
 Benztriazolylmercaptophenylthiodiazolthion 697.  
 Benzyl-acetylhydroxylamin vgl. 93.  
 — äthylenisothioharnstoff 139.  
 — aminoanisoyloxidiazol 703.  
 — aminomethylisopropylphenylbenzoxazol 379.  
 — aminomethylthiazolin 148.  
 — anilinoenzalthiazolon 428.  
 — anilinoformylpseudothiohydantoin 237.  
 — anilinothiazolon 425.  
 — anisaisaldoxim 106.  
 — benzaloxazon 226.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — benzilisoxim 219.  
 — benzisaisaldoxim 24.  
 — benzoylhydroxylamin vgl. 104.  
 — benzoyloxyisobenzaldoxim 105.  
 — benzthiazol 75.  
 — carbonylsalicylamid 263.  
 — chlorisobenzaldoxim 28.  
 — desoxyberberin 495.  
 — dihydroberberin 495.  
 — dihydrooxazin 52.  
 — dihydrothiazin 52.  
 — dimethylaminobenzalrhodanin 434.  
 — diphenylendothiatriazolin 776.  
 — diphenylnaphthodihydrooxazin 91.  
 — diphenyloxidiazolidon 640.  
 Benzylbis-methyloxidiazol 801.  
 — phenyloxidiazol 803.  
 Benzyl-formisaldoxim 2.  
 — furfurisaldoxim 463.  
 — hydrasteinoxim, Anhydrid 553.  
 — hydrastimid 537.  
 — hydrokotarnin 482.  
 Benzyliden- s. a. Benzal-  
 Benzylidencinchoninsäure 212.  
 Benzyliminoanisoyloxidiazolin 703.  
 Benzyliso-anisaldoxim 106.  
 — benzaldoxim 24.

- Benzyliso-benziloxim 219.  
 — formaldoxim 2.  
 — furfuraldoxim 463.  
 — önanthaldoxim 11.  
 — propionaldoxim 3.  
 — salicylaldoxim 104.  
 Benzyl-isoxazoncarbon-  
 säureäthylester 347.  
 — isozimtdoxim 48.  
 Benzylmercaptophenyl-thio-  
 diazol 608.  
 — thiodiazolthion 695.  
 — tolylthiodiazolin 605.  
 Benzyl-mercaptothiodiazol-  
 thion 693.  
 — methoxymethylendioxy-  
 methyltetrahydroiso-  
 chinolylacetessigsäure-  
 äthylester 533.  
 — methylmethoxymethylen-  
 dioxytetrahydroisochino-  
 lylacetessigsäureäthyl-  
 ester 533.  
 — methylthiazolidonimid  
 149.  
 — methylthiazolonbenzyl-  
 imid 161.  
 — morpholin 7.  
 Benzylnitro-benzalrhodanin  
 275.  
 — isocanisaldoxim 107.  
 — isobenzaldoxim 29, 30, 31.  
 — isozimtdoxim 48.  
 — methoxyisobenzaldoxim  
 107.  
 — phenylbenzoxazolin 580.  
 — phenylbenzoxazolin 580.  
 Benzyl-önanthiscaldoxim 11.  
 — oxazolin 50.  
 — oxidiazolylpropionsäure  
 711.  
 — oxoallyliminodithiazol-  
 lidin 673.  
 — oxomethyliminodithio-  
 diazolidin 672.  
 — oxophenyliminodithio-  
 diazolidin 673.  
 — oxydihydrochinolincarbon-  
 säure, Lactam 212.  
 — oxyisobenzaldoxim 106;  
 s. a. 104.  
 — phenylbromphenylendo-  
 thiotriazolin 606.  
 — phenylthiazolonbenzyl-  
 imid 205.  
 — propioniscaldoxim 3.  
 — rhodanin 244.  
 — saccharin 173.  
 — salicyliscaldoxim 104.  
 — thiazolidonanil 196.  
 — thiazolidonimid 139.  
 — zimtisaldoxim 48.  
 Berbamin vgl. 751.
- Berberal 504.  
 Berberidinsäure 531.  
 Berberidsäure 531.  
 Berberin 496, 498.  
 Berberin-aceton 525.  
 — äthyläther 502.  
 Berberinal 496.  
 Berberinal-dimethylaminoanil  
 523.  
 — oxim 524.  
 Berberinchloroform 492.  
 Berberiniumhydroxyd 496,  
 498.  
 Berberinol 496.  
 Berberinoläthyläther 502.  
 Berberinon 525.  
 Berberinseudocyanid 530.  
 Berberolin 501.  
 Biazole (Bezeichnung) 564.  
 Bihydrokotarnin 768.  
 Bis- s. a. Di-  
 Bisacetamino-anilinophenaz-  
 thioniumhydroxyd 409.  
 — benzophenoxazon 419.  
 — benzthiazol 427.  
 — isophthalsäure, Dian-  
 hydrid 755.  
 — methoxyphenazononium-  
 hydroxyd 415.  
 — methoxyphenazthionium-  
 hydroxyd 416.  
 — phenazononiumhydroxyd  
 389.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 389, 397.  
 — phenoxazin 388.  
 — phenoxazon 415.  
 — phenthiazin 389, 397.  
 — phenthiazon 415.  
 — phenylbenzoxazol 402.  
 — phenylphenoxazin 409.  
 — phenylphenthiazin 409.  
 — terephthalsäure, Dian-  
 hydrid 755.  
 — toluylsäure, Anhydrid 427.  
 Bisacetanthranil 755.  
 Bisäthoxybenzoyl-furazan-  
 oxyd 705.  
 — furoxan 705.  
 Bisäthyl-aminophenazthio-  
 niumhydroxyd 395.  
 — aminothiodiazol 687.  
 — aminothiodiazolyldisulfid  
 691.  
 — iminodithiazolidin 687.  
 — iminodithiazolinyldisulfid  
 691.  
 — mercaptodithiazol 616.  
 — sulfobenzylaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd, An-  
 hydrid 398.  
 — sulfobenzylaminophen-  
 thiazin 398.
- Bisallyl-aminodithiazol 668.  
 — aminodithiazolyldisulfid  
 691.  
 — iminodithiazolidin 668.  
 — iminodithiazolinyldisulfid  
 691.  
 Bisamino-benzylthiodiazol  
 731.  
 — phenylglyoxaldiisoxim 738.  
 — phenylglyoxim 738.  
 — phenylthiodiazol 731.  
 — thiodiazolyldisulfid 691.  
 Bis-anilinodithiazolyldisulfid  
 691.  
 — benzaminodiphenyl-  
 methandicarbonsäure,  
 Dianhydrid 757.  
 — benzooxidiazolylsulfon vgl.  
 603.  
 — benzoxazolyldisulfid 108.  
 — benzoylmercaptodithiazol  
 617.  
 — benzoyloxyphenylbenz-  
 oxazol 132.  
 — benzoylphenylhydrazido-  
 phosphorsäurelacton 811.  
 — benzthiazolyldisulfid 109.  
 Bisbenzyl-aminodibenzyl 25.  
 — mercaptodithiazol 616,  
 617.  
 — mercaptodithiazolyldisulfid  
 617.  
 Bisbromphenyl-glyoxal-  
 diisoxim 737.  
 — glyoxim 737.  
 — oxidiazol 592.  
 — thiodiazol 593.  
 Biscarbomethoxyisobutyl-  
 furazanoxyd 722.  
 Biscarboxy-äthylbisoxidiazolyl  
 804.  
 — methylmercaptodithiazol  
 616.  
 Bischlorphenyl-furazan 590.  
 — furazanoxyd 590.  
 — furoxan 590.  
 — glyoxaldiisoxim 737.  
 — glyoxim 737.  
 — oxidiazol 588, 590, 592.  
 — thiodiazol 592.  
 Bisiäthylamino-acetyl-  
 phenthiazin 397.  
 — anilinoxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 431.  
 — furazanoxyd 730.  
 — furoxan 730.  
 — nitroanilinoxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 431, 432.  
 — phenazononiumhydroxyd  
 390.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 396.  
 — phenylglyoxaldiisoxim 738.

- Bisdiäthylamino-phenylglyoxim** 738.  
 — **phenylhydroxinoxanthylbenzoesäure**, Anhydrid 432.  
 — **toluidinoxanthylbenzoesäure**, Lactam 432.  
 — **xanthenbenzisothiazolindioxydsperan** 534.  
**Bisdichlormethylendioxyindigo** 770.  
**Bisdimethylamino-acetylphenthiazin** 397.  
 — **anisoylphenthiazin** 398.  
 — **benzalrhodanin** 435.  
 — **benzophenazononiumhydroxyd** 404.  
 — **benzoylphenthiazin** 398.  
 — **benzylaminophenazthioniumhydroxyd** 410.  
 — **butyrylphenthiazin** 398.  
 — **isovalerylphenthiazin** 398.  
 — **methylphenazononiumhydroxyd** 400.  
 — **methylphenazthioniumhydroxyd** 401.  
 — **methylphenoxazin** 401.  
 — **methylphenthiazinbis-hydroxymethylat** 395.  
 — **phenazononiumhydroxyd** 390.  
 — **phenazthioniumhydroxyd** 393.  
 — **phenthiazin** 393.  
 — **phenyläthylphenylbenzoxazin** 408.  
 — **phenyldimethylphenylbenzoxazin** 408.  
 — **phenylglyoxaldisoxim** 738.  
 — **phenylglyoxim** 738.  
 — **phenyltolylbenzoxazin** 408.  
 — **propionylphenthiazin** 398.  
**Bisdimethyl-benzoylfurazanoxyd** 686.  
 — **benzoylfuroxan** 686.  
 — **butylbenzoylfurazanoxyd** 687.  
 — **butylbenzoylfuroxan** 687.  
 — **isoxazolyldisulfid** 96.  
 — **isoxazolylmethan** 741.  
 — **isoxazolylsulfid** 96.  
 — **isoxazolytrisulfid** 96.  
**Bisdimethylphenyl-diiminothiadiazolidin** 664.  
 — **glyoxaldisoxim** 737, 738.  
 — **glyoxim** 737, 738.  
 — **iminoacetiminothiodiazolidin** 664.  
 — **iminobenziminothiodiazolidin** 664.  
 — **iminonitrosiminothiodiazolidin** 664.  
**Bisnitrodimethyl-benzoylfurazanoxyd** 686.  
 — **benzoylfuroxan** 686.  
 — **butylbenzoylfurazanoxyd** 687.  
 — **butylbenzoylfuroxan** 687.  
**Bis-dioxybenzylhydrokotarnin** 503.  
 — **diphenylendioxytriazolinyldisulfid** 780.  
 — **diphenylenoxazin** 92.  
 — **diphenylthiodiazolinyldisulfid** 605.  
 — **endoxydiphenyltriazolinyldisulfid** 780.  
**Bisformylphenyl-azoxyisobenzaldoxim** 458.  
 — **jodoniumhydroxyd**, Azin 812; Benzidinderivat 812.  
**Bis-hydrokotarnin** 768.  
 — **iminothiodiazolinyldisulfid** 691.  
 — **isoamylbenzthiazolmethincyaninhydroxyd** 744.  
 — **isopropylphenylthiodiazol** 596.  
 — **mercaptothiodiazolyldisulfid** 694.  
 — **methoxybenzoylfurazanoxyd** 705.  
 — **methoxycarbäthoxyoxystyrylisoxazol** 134.  
**Bismethoxymethylendioxymethyl-aminoäthylbenzalacetone** 519 Anm.  
 — **tetrahydroisochinolyl** 768.  
 — **tetrahydroisochinolyl-dioxyd** 485.  
 — **tetrahydroisochinolylsulfid** 485.  
**Bismethoxyphenyl-furazanoxyd** 619.  
 — **furoxan** 619.  
 — **oxazol** 132.  
 — **oxdiazol** 618, 619.  
 — **pseudothiohydantoin** 241.  
 — **thionthiodiazolinyldisulfid** 701.  
 — **thiotriazinoxyd** vgl. 781.  
 — **trimethylenisothioharnstoff** 143.  
**Bismethyl-äthylisoxazolylnidenhydrazin** 163.  
 — **äthylisoxazolyhydrazin** 163.  
 — **aminophenazthioniumhydroxyd** 392.  
 — **aminothiodiazol** 667.  
 — **anilinothiodiazol** 730.  
 — **carbäthoxythiazolyäther** 328.  
 — **carboxythiazolyltriazene** vgl. 458.  
**Bismethylendioxy-benzylpyrazin** 767.  
 — **berbin** 555.  
 — **indigo** 770.  
 — **indolindigo** 770.  
 — **methylnaphthoisochinoliumhydroxyd** 555 bis 556.  
 — **oxodimethyl-desdihydroberbin** 560.  
 — **oxomethyl-desdihydroberbin** 558.  
 — **phenylimidazolone** 770.  
**Bismethyl-hydroxylaminoformylthiazolyäther** 328.  
 — **iminothiodiazolidin** 667.  
 — **indolyphthalid** 660.  
 — **isoxazon** 754.  
 — **mercaptothiodiazol** 616.  
**Bismethylmethoxymethylendioxytetrahydro-isochinolyl** 768.  
 — **isochinolyl-dioxyd** 485.  
 — **isochinolylsulfid** 485.  
**Bismethyl-oxdiazolylmethan** 800.  
 — **oxdiazolylpropan** 800.  
 — **phenylisoxazolyldisulfid** 114.  
 — **phenylthiodiazolinyldisulfid** 601.  
 — **phenylthiopyrazolon** 800.  
 — **pyrimidylfurazanoxyd** 808.  
 — **pyrimidylfuroxan** 808.  
 — **thiazolidylidenhydrazin** 149.  
 — **thiazolinyldiazin** 149.  
 — **thiazolinyldiphenylen-diamin** 160.  
 — **thiazolyätherbisformhydroxamsäure** 328.  
 — **thiazolyätherdicarbon-säurediäthylester** 328.  
 — **thiazolylphenyldiamin** 160.  
 — **thionthiodiazolinyldisulfid** 694.  
 — **tolylthiodiazolinyldisulfid** 601.  
**Bisnaphtho-oxazolyldisulfid** 115, 215.  
 — **thiazolyl** 749, 750.  
 — **thiazolyldisulfid** 115.  
**Bis-naphthylthionthiodiazolinyldisulfid** 700, 701.  
 — **nitrobenzaldithiooxamid** 744.  
**Bisnitrodimethylbutylbenzoylfurazanoxyd** 687.  
 — **furoxan** 687.  
**Bisnitrophenyl-furazan** 591.  
 — **furazanoxyd** 591.  
 — **furoxan** 591.

- Bisnitrophenyloxidiazol 589, 591, 592.  
 Bisoxdiazolo-benzol 801.  
 — diphenyl vgl. 802.  
 Bisoximino-äthylidioxidiazin vgl. 754.  
 — äthylfuranoxyd 680.  
 — benzylfuran 685.  
 Bisoxo-benzooxazinyläthan 756.  
 — methylisoxazolinyläthan 754.  
 — methylisoxazolinylnmethan 754.  
 — methyloxidiazolinyln-carbanilid 628.  
 — methyloxidiazolinylnthio-carbanilid 628.  
 — phenylbenzylisoxazolinyln-äther 295.  
 — phenylthiodiazolinyln-disulfid 692.  
 Bisoxydiäthylaminophenylglyoxaldisoxim 739.  
 — glyoxim 739.  
 Bisoxymethoxystyrylisoxazol 134.  
 — methylharnsäure, Anhydrid vgl. 798.  
 — phenylglyoxaldisoxim 738.  
 — phenylglyoxim 738.  
 Bisphenylhydrazonobenzylfuran 685.  
 Bisphenylimino-bisoxazolobenzol 755.  
 — diphenylthiodiazolidin 662.  
 — methylthiodiazolidin 669.  
 — phenylthiodiazolidin 671.  
 — phenylthiodiazolinyln-disulfid 692.  
 — thiodiazolidin 668.  
 — thiodiazolinyln-disulfid 691.  
 — tolylthiodiazolinyln-disulfid 693.  
 Bisphenyl-methylthiodiazolinyln-disulfid 601.  
 — methylthiopyrazolon 800.  
 — oxidiazolyläthan 802.  
 — oxidiazolylnmethan 802.  
 — oxothiodiazolinyln-disulfid 692.  
 — phenyliminothiodiazolinyln-disulfid 692.  
 — thiodiazolinyln-disulfid 600.  
 — thiodiazolinyln-mercaptomethan 600.  
 — thiodiazolyln-disulfid 608.  
 Bisphenylthionthiodiazolinyln-disulfid 697.  
 — mercaptoäthan 695.  
 — mercaptobutan 695.  
 — mercaptoisopropylamin 698.  
 Bisphenylthionthiodiazolinyln-mercaptophenyläthylamin 698.  
 — tetrasulfid 697.  
 Bis-sulfomethylbenzthiazolyln-azobenzol 457.  
 — thiazolinyln-sulfid 94.  
 — thiodiazolobenzol 800.  
 — thionmethoxyphenylthiodiazolinyln-disulfid 701.  
 — thionmethylthiodiazolinyln-disulfid 694.  
 — thionnaphthylthiodiazolinyln-disulfid 700, 701.  
 Bisthionphenylthiodiazolinyln-disulfid 697.  
 — mercaptoäthan 695.  
 — mercaptobutan 695.  
 — mercaptoisopropylamin 698.  
 — mercaptophenyläthylamin 698.  
 — tetrasulfid 697.  
 Bisthion-thiodiazolinyln-disulfid 694.  
 — tolylthiodiazolinyln-disulfid 700.  
 Bistolyl-iminoditolylthiodiazolidin 663.  
 — methylthiodiazolinyln-disulfid 601.  
 — phenyliminothiodiazolinyln-disulfid 693.  
 — thiodiazolinyln-disulfid 621.  
 — thiodiazolyln-disulfid 609.  
 — thionthiodiazolinyln-disulfid 700.  
 Bistribromphenyl-glyoxaldisoxim 737.  
 — glyoxim 737.  
 Bistrimethyl-benzoxazolyln-disulfid 113.  
 — benzoylfuranoxyd 686.  
 — benzoylfurozan 686.  
 Bornyleno-furanoxyd 567.  
 — isoxazol 38.  
 Brenzcatechin-chlorphosphin 809.  
 — oxychlorphosphin 809.  
 — phosphin 809.  
 — phosphinoyd 809.  
 Brillantgeranin 377.  
 Brom-acetonilsaccharin 175.  
 — acetoxyoxidomethylphenanthrenochinoxalin 615.  
 — acetylanthranil 207.  
 — acetylanthranilsäure, Anhydrid 207.  
 — äthoxybenzisothiazoldioxyd 108.  
 — äthoxy-methylendioxy-methylisochinoliniumhydroxyd 481.  
 Bromäthyl-carbonylsalicylamid 262.  
 — hydrokotarnin 473.  
 — mercaptodiphenylthiodiazolin 606.  
 — mercaptophenylbromphenylthiodiazolin 606.  
 — merochinen 165.  
 — saccharin 108, 172.  
 — tarkoninsäure 481.  
 Brom-aminobenzthiazol 184.  
 — anilinomethylbenzisoxazol 35.  
 — anilinothienylthiodiazol 645.  
 — anthranil 42.  
 — benzoessäuresulfimid 174.  
 — benzoxazol 43.  
 — benzoxazon 180;  
 Chlorderivat 180.  
 — benzthiazolonbromanil 184.  
 — benzthiazolonimid 184.  
 — benzylbenzisalaloxim 25.  
 — benzylisobenzaloxim 25.  
 — bisdiäthylaminophenazthioniumhydroxyd 399.  
 — bromanilinobenzthiazol 184.  
 — camphersulfamid, Anhydrid 21.  
 — carpinsäure vgl. 635.  
 — chelidonin 558.  
 — cusparin 483.  
 Bromdimethoxy-methylenedioxyphenylisoxazonoxim 554.  
 — oxobenzooxazin 300.  
 Bromdimethyl-aminodioxy-carbomethoxyphenazoxoniumhydroxyd 444.  
 — aminooxyphenoxazon-carbonsäure und Derivate 444.  
 — pyrazolopyron 642.  
 — thiazolonmethylimid 161.  
 Bromdioxy-äthoxyisochinolinäthylbetain 481.  
 — dimethylaminocarbo-methoxyphenazoxoniumhydroxyd 444.  
 — methoxyisochinolinmethylbetain 480.  
 Brom-gallocyanin 444.  
 — hydrokotarnin 471.  
 — isatoessäureanhydrid 265.  
 — isochinophthalon 228.  
 — isonarkotin 551.  
 — isopilocarpin 637.  
 — isopilocarpininsäure 637.  
 — isoxazolylnpropionsäure 317.

Brom-kotarnin 477.  
— merochinen 165.  
Brommethoxymethylendioxy-  
methyldihydroisochino-  
liniumhydroxyd 477.  
— methyldihydroisochino-  
liniumhydroxyd 477.  
— methylisochinolinium-  
hydroxyd 480.  
— methyltetrahydroiso-  
chinolin 471.  
— oxomethyltetrahydro-  
isochinolin 518.  
Brommethyl-äthylisoxazol 163.  
— benzthiazolenimid 185.  
— bromoxäthyltetrahydro-  
furylmethylhydantoin 689.  
Brommethylendioxyoxo-  
tetrahydroisochinolin 505.  
Brommethyl-lapazin 599.  
— mercaptodiphenylthiodi-  
azolin 605.  
— mercaptophenylbrom-  
phenylthiodiazolin 605.  
— oxazolidonimid 148.  
— tarkoninsäure 480.  
— thiazolcarbonsäure 316.  
Brommethylthiazolidon-anil  
150.  
— butylimid 150.  
— imid 149.  
— methylimid 150.  
— naphthylimid 151.  
— tolylimid 150.  
Brom-nitromethylbenzoxazol  
46.  
— nitrosomerochinen 165.  
— opiansäureoxim, Anhydrid  
300.  
— oxazolid 35.  
— oxoxazin 166.  
— oxyäthylpiperidylessig-  
säure, Lacton 165.  
— oxydimethylamino-  
phenoxazoncarbonsäure  
444.  
Bromoxydimethylamino-  
phenoxazoncarbonsäure-  
amid 444.  
— anilid 444.  
— methylester 444.  
Brom-oxykotarnin 518.  
— oxymethylendioxyethyl-  
isochinoliniumhydroxyd  
478; Anhydrid 479.  
— oxymethyltetrahydro-  
pyridylpropionsäure,  
Lacton 167.  
— oxyphenylisoxazol 202.  
— phenoxymaleinsäure-  
anhydrid 291.  
— phenoxoxoxazin 291.

Bromphenyl-äthylamino-  
thiodiazolon 671.  
— anilinothiodiazolon 671.  
— benzoyldithiocarbazin-  
säureäthylester 606.  
— iminophenylthiodiazolon  
645.  
— indoxazen 72.  
— isoxazon 202.  
— mercaptomethylphenyl-  
oxazon vgl. 293.  
— naphthylaminothio-  
diazolon 671.  
— opiansäureisoxim 329.  
— oxäthyliminothio-  
diazolidin 671.  
— oxonaphthyliminothio-  
diazolidin 671.  
— oxophenyliminothio-  
diazolidin 669, 671.  
— saccharin 175.  
— saccharinanil 175.  
— thiazolin 48.  
— thiobenzaminopropion-  
säure, Anhydrid vgl. 293.  
Brom-phthalidylidenchinaldin  
228.  
— prune 444.  
— pseudosaccharinäthyl-  
äther 108.  
— saccharin 174.  
— tarkonin 478; Anhydrid  
479.  
— tarkoninäthyläther 481.  
— tarkoninmethyldäther 480.  
— tetraäthylthionin 399.  
— thiazol 15.  
— trimethyldihydrobenzo-  
pyranophenazin 599.  
Bulbocapnin 488.  
Bulbocapninhydroxymethylat  
489.  
Butodiglykolimid 253.  
Butylamino-brommethyl-  
thiazolin 150.  
— jodmethylthiazolin 151.  
Butyryl-bisdimethylamino-  
phenanthiazin 398.  
— leukomethylenblau 398.

## C.

Camphenmorpholin 22.  
Campher-chinondioximper-  
oxyd 567.  
— imidsulfonsäure, Sultam  
20.  
— sulfamid, Anhydrid 20.  
Camphylisoxazol 38.  
Canadin 489.  
Canadinhydroxymethylat 489;  
s. a. Dimethoxymethylen-  
dioxymethylberbinium-  
hydroxyd.

Cantharidin-anil 259.  
— imid 259.  
Cantharid-oxim 260.  
— phenylhydrazon 260.  
Capriblau GN 400.  
— GON 401.  
Carbäthoxybenzyl-hydrohydr-  
astinin 527.  
— hydrokotarnin 530.  
Carbaminyll- s. Aminoformyl-  
Carbocinchomeronsäure-  
anhydrid 351.  
Carbonsäuren s. Monocarbon-  
säuren, Dicarbonsäuren  
usw.  
Carbonyl-anisamidoxim 701.  
— benzamidoxim 644.  
— bisdibenzophenthiazin 87.  
— diphenanthiazin 67.  
— kresotinsäureamid 267.  
— naphthamidoxim 655.  
— oxythiobenzamid 263.  
— salicylamid 262.  
— salicylamidessigsäure 263.  
— salicylursäure 263.  
— sulfocarbanilid 231.  
— tolamidoxim 649.  
Carboxy-amino-benzoesäure-  
anhydrid 264.  
— methylindolcarbonsäure-  
anhydrid 683.  
— naphthoesäureanhydrid  
278.  
— phenylessigsäureanhydrid  
266.  
— phenylpropionsäure-  
anhydrid 268.  
— toluylsäureanhydrid 267.  
Carboxy-benzalanthranil-  
säureanhydrid 280.  
— methylbenziscaldoxim 27.  
— methylenpseudothio-  
hydantoin 350.  
— methylisobenzaldoxim 27.  
Carboxyphenyl-benziscald-  
oxim 27.  
— chinolyloxidiazol 788.  
— dihydroisocumarincarbon-  
säureimid 288.  
— isobenzaldoxim 27.  
— oxidiazolpropionsäure 715.  
— oxymethylpyrazol, Lacton  
655.  
— picolinsäureanhydrid 280.  
— pyridincarbonsäure-  
anhydrid 280.  
Carboxypyridylglycerinsäure,  
Lacton 353.  
Carvacroxymethylbenzoxazol  
110.  
Chelerythrin 493.  
Chelerythrinalkoholat 493.  
Chelidonin 556.  
Chelidoninhydroxyäthylat  
558.

- Chelidoninoyd 557.  
 Chinaldinoyd vgl. 58.  
 Chinaldyliden-butyrolacton 220.  
 — phthalid 228.  
 Chinaldylphthalid 227.  
 Chinolino-furazan 777.  
 — ordiazol 777.  
 Chinolinsäureanhydrid 261.  
 Chinolyloxidiazolon 784.  
 Chinophthalon 228.  
 Chinoxalindicarbonsäureanhydrid 684.  
 Chinoxalino-isocumarin 659.  
 — phenoxazin 778.  
 Chlor-acetoxymethylphenyl-anthranil 118.  
 — acetoxyphenylanthranil 117.  
 — äthylphenmorpholon 196.  
 — allyldioxothiazolidin 235.  
 — allylpseudothiohydantoin 235.  
 Chlorsamigelb 457.  
 Chloraminomethylbenzoxazol 366.  
 Chloranilino-benzoxazin 191.  
 — brommethylthiazolin 151.  
 — chlorphenylthiodiazolon 670.  
 — methylbenzisoxazolin 35.  
 — methylphenylthiodiazolin 622.  
 — tolylthiodiazolon 672.  
 Chlor-anthranil 41.  
 — benzenylbenzamidoxim 588.  
 — benzisothiazoldioxyd 39.  
 — benzoesäuresulfimid 174.  
 — benzophenoxazon 122.  
 — benzothiodiazol 568.  
 — benzoxazol 43.  
 — benzoxazon 179.  
 — benzoxazolonsulfonsäure 358, 359.  
 — benzoyloxyphenylanthranil 117.  
 — benzthiazol 44.  
 Chlorbenzyl-aminobrommethylthiazolin 151.  
 — benzisaldoxim 25, 28.  
 — chlorisobenzaldoxim 28.  
 — isobenzaldoxim 25, 28.  
 — oxyphenylanthranil 117.  
 Chlorbrom-benzoxazin 33.  
 — benzoxazon s. Brombenzoxazon, Chlorderivat.  
 — camphersulfamid, Anhydrid 21.  
 — methyltaurocarbaminsäure 150.  
 — methylthiazolidonanil 151.  
 — methylthiazolidonbenzylimid 151.  
 Chlor-campfersulfamid, Anhydrid 21.  
 — carbonylsalicylamid 263.  
 — chlorbenzenylbenzamidoxim 588.  
 — chlorbenzylbenzisaldoxim 28.  
 — chlorbenzylisobenzaldoxin 28.  
 — cumaronochinoxalin 597.  
 — cumarophenazin 597.  
 — dibrombenzoxazon s. Dibrombenzoxazon, Chlorderivat.  
 — dimethylaminophenylanthranil 374.  
 — dinitrobenzolazobenzoesäure 658.  
 — isatosäureanhydrid 265.  
 — isoxazolypropionsäure 317.  
 — methoxyphenylanthranil 117.  
 Chlormethyl-acetyloxazolidon 145.  
 — äthylisoxazon 163.  
 — anthranil 46.  
 — benzoxazol 46.  
 — isoxazon 158.  
 — mercaptodiphenylthiodiazolin 605.  
 — naphthylloxazolidon 145.  
 — nitrophenyloxidiazolin 573.  
 — oxazolidon 145.  
 — phenmorpholin 37.  
 — phenmorpholin-carbonsäureanilid 37.  
 — phenyloxazolidon 145.  
 — phenylthiodiazolidonanil 622.  
 — taurocarbaminsäure, Anhydrid 149.  
 — thiazolcarbonsäure 316.  
 Chlornitro-benzoxazon-sulfonsäure 358, 359.  
 — benzthiazol 44.  
 — methylbenzoxazol 46.  
 Chlornitrosomethylphenmorpholin 37.  
 Chloroformberberin 492.  
 Chlor-oxazolid 35.  
 — oxoxazin 165.  
 Chloroxy-benzoxazolin, Salpetersäureester 177.  
 — dimethoxydihydrochinolincarbonsäure, Lacton 304.  
 — indazylobenzoesäure, Lacton 658.  
 — methylisoxazol 158.  
 — methylphenylanthranil 118.  
 — phenoxazon 127.  
 — phenylanthranil 116.  
 — phenylthiazol 205.  
 Chlor-paraldimin 461.  
 — phenmorpholon 191.  
 — phenoxyoxoxazin 290.  
 Chlorphenyl-anilinothiodiazolon 670.  
 — benzthiazol 74.  
 — benzyloxazolonimid vgl. 224.  
 — chloranilinothiodiazolon 670.  
 — iminomethylphenylthiodiazolidin 622.  
 — oxochlorphenyliminothiodiazolidin 670.  
 — oxophenyliminothiodiazolidin 669, 670.  
 — thiazolon 205.  
 Chlor-picolyphthalid vgl. 220.  
 — saccharin 174.  
 — styrylnaphthothiazol 84.  
 — thiazol 15.  
 — thiophenmorpholon 192.  
 — trimethylcumaronochinoxalincarbonsäure-äthylester 712.  
 Chromenochinoxalin 597.  
 Chrominbase 376.  
 Chromonochinolin 227.  
 Chrysean 334.  
 Cibarat G 283.  
 Cincholoiponsäureanhydrid, Acetylderivat 258.  
 Cinchomeronsäureanhydrid 261.  
 Cinchonigin 585.  
 Cinchonilin 583.  
 Cinnamal-aminomercaptophenylthiodiazolthion 699.  
 — bishydrokotarnin 769.  
 — bismethoxymethylen-dioxy-methyltetrahydroisochinolin 769.  
 — bismethylmethoxy-methylendioxytetrahydroisochinolin 769.  
 — carbamidoxim 48.  
 — pseudothiohydantoin 277.  
 — rhodanin 277.  
 Cinnamenyl- s. Styryl-.  
 Cinnamoylscopolin 98.  
 Codeinon vgl. 294.  
 Cölestinblau B 443.  
 Corycavamin 560.  
 Corycavin 560.  
 Corycavinhydroxymethylat 560.  
 Cresylblau 400.  
 Cumarazin (Bezeichnung) 44.  
 Cumarazon 199.  
 Cumaronochinoxalin 597.  
 Cumarophenazin 597.



Cuminal-aminothiazolthio-  
carbonsäureamid 436.  
— carbamidoxim 37.  
— chrysean 436.  
— rhodanin 277.  
Cuminisalsaloximcarbon-  
säureamid 37.  
Cuminylpseudothiohydantoin  
237.  
Cumyl- s. Isopropylphenyl-  
Cuprin 479.  
Cupronin 480.  
Cusparidin 483.  
Cusparin 483.  
Cusparin-hydroxyäthylat 484.  
— hydroxymethylat 484.  
— jodmethylat 484, 507 Anm.  
Cyanaceton, dimolekulares  
327.  
Cyanamin 406.  
Cyan-benzthiazolon 343.  
— benzylhydrokotarnin 530.  
— desoxybenzoinoxim 222.  
— dihydroberberin 530.  
— hydrokotarnin 529.  
— hydrokotarninhydroxy-  
methylat 529.  
— methylchloroxodihydro-  
benzoxazin 189.  
— thiazolonacetimid 333.  
— thiazolonimid 333.  
Cyclohexylisoxazolon 167.

## D.

Decarbousninsäurebisphenyl-  
hydrazidanhydrid vgl.  
288.  
Dehydracetsäurephenyl-  
hydrazon, Anhydrid 642.  
Dehydro-indigodioxyd vgl.  
756.  
— morphin vgl. 751.  
— thiopseudocumidin 380.  
— thiotoluidin 375, 376.  
— thiotoluidinsulfonsäure  
449.  
— thioxylidin 378, 379.  
— thioxylidinsulfonsäure 449.  
Desoxybenzoinoxim-carbon-  
säure, Anhydrid 223.  
— dicarbonsäure, Anhydrid  
348.  
Desoxyberberin 491.  
Desylbenzamid 123.  
Di- s. a. Bis-  
Diacetamino- s. a. Bisacet-  
amino- und Diacetyl-  
amino-  
Diacetaminodimethyliso-  
propylbenzoxazol 367.  
Diacetantranil 755.

Diacetonmethylamin 10.  
Diacetoxy-acetaminosulfo-  
phenylxanthen, Sultam  
494.  
— acetylphenoxazin 129.  
— acetylphenthiazin 131.  
— äthylphenoxazin 127.  
— dibenzoyloxidiazolin 703.  
— dimethylaminophenox-  
azincarbonsäuremethyl-  
ester 440.  
— naphthylenacetyl-di-  
furfurylamin 495.  
Diacetyl-acetondioxim,  
Anhydrid vgl. 740.  
— aminodifuryltriaxol 790.  
— diazomethan 631.  
— difuryldihydrotetrazin 801.  
— dioxdiazin, Dioxim vgl.  
754.  
— furazan 680.  
— furazanoxyd 680.  
— furoxan 680.  
Diacetyl-furoxan-bisphenyl-  
hydrazon 680.  
— dioxim 680; Dibenzoyl-  
derivat 680.  
— phenylhydrazon 680.  
Diacetyl-furylpyrazolon 639.  
— leukoprune 440.  
— leukothionin 397.  
— methylhydrokotarnin 520.  
— oxdiazol 680.  
— oxobismethylendioxy-  
phenyltetrahydrotriaxin  
793.  
— thionin 397.  
Diäthyl-diaminodipxy-  
diphenyl 745.  
— diaminodithiohydrochinon  
742.  
— dioxydiaminodiphenyl  
745.  
— glutarsäurebisamidoxim  
800.  
— homoterephthalsäurebis-  
amidoxim 801.  
— malonsäurebisamidoxim  
800.  
— oxalsäurebisamidoxim 799.  
Diäthoxy-anilinoxanthyl-  
benzoesäure, Lactam 308.  
— benzoxazolon 299.  
— methylbenzoxazol 126.  
— oxidodichinolyl 619.  
— phenylhydrazinoxanthyl-  
benzoesäure, Anhydrid  
308.  
Diäthyl-äthylenisothioharn-  
stoff 137.  
— aminoacetoxyphenoxy-  
acetoxyphenoxazon 425.

Diäthylamino-anilinooxy-  
phenoxazoncarbonsäure-  
amid 445.  
— benzalrhodanin 434.  
— benzolsulfonyloxyphenox-  
azoncarbonsäureamid  
444.  
— benzophenoxazin 404.  
— benzophenoxazon 419.  
— benzothiodiazol 727.  
— benzylaminobenzophen-  
azoniumhydroxyd 405.  
— carboxyanilinooxyphen-  
oxazoncarbonsäureamid  
445, 446.  
— diäthylaminoanilinooxy-  
phenoxazoncarbonsäure-  
amid 446.  
— dibenzophenazononium-  
hydroxyd 387.  
— dioxyaminoformylphen-  
azoniumhydroxyd 443.  
— dioxyoxyphenoxy-  
phenoxazin 425.  
— methylthiazolin 362.  
— nitroanilinooxyphenox-  
azoncarbonsäureamid  
445.  
— oxooximinisoxazolin 433.  
Diäthylaminooxy- s. a. Oxy-  
diäthylamino-  
Diäthylamino-oxybenzo-  
phenazononiumhydroxyd  
419.  
— oxyoxyphenoxyphen-  
oxazon 425.  
— oxyphenoxazoncarbon-  
säureamid 443.  
— phenol, Saccharein 534.  
— phenthiazon 414.  
— toluidinobenzophenaz-  
oniumhydroxyd 405.  
— tolylbenzophenoxazin 405.  
Diäthylbissulfobenzyl-leuko-  
thionin 398.  
— thionin, Anhydrid 398.  
Diäthylglykolsäureimid 253.  
Diäthylidenoxalsäurebis-  
amidoxim 799.  
Diäthyl-oxdiazol 565.  
— pseudothiohydantoin 238,  
253.  
— thiodiazol 566.  
— thionin 395.  
— thionolin 414.  
— trimethylenisothioharn-  
stoff 143.  
Diallylcarbonylisodithio-  
biuret 232.  
Diamine der Heteroklasse  
2 O, 1 N 534.  
— der Heteroklasse 1 O, 2 N  
730.

- Diamine der Heteroklasse**  
 2 O, 2 N 759.  
**Diamino-anilinophenaz-**  
**thioniumhydroxyd** 409.  
 — benzophenazononium-  
 hydroxyd 403.  
 — benzophenoxazon 419.  
 — benzthiazol 426.  
 — dibenzophenazononium-  
 hydroxyd 407.  
 — diphenylendiglykolsäure  
 756; Dilactam 756.  
 — methylphenanthiazin 392.  
 — naphthsultam 388.  
 — phenazononiumhydroxyd  
 388, 389.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 389, 391, 400.  
 — phenoxazin 388, 389.  
 — phenoxazon 415.  
 — phenthiazin 389, 390.  
 — phenylbenzoxazol 402.  
 — phenylmercaptophenyl-  
 thiodiazolthion 696.  
 — thiodiazol 667.  
 — thiodiphenylamin 390.  
**Diaminrosa B** 377.  
**Dianhydro-benzildioxim-**  
**dicarbonsäure** 756.  
 — bisacetaminoisophthal-  
 säure 755.  
 — bisacetaminoterephthal-  
 säure 755.  
 — bisbenzaminodiphenyl-  
 methandicarbonsäure  
 757.  
 — dimercaptoanthrachinon-  
 dioxim 745.  
 — diphenacyldioximdi-  
 carbonsäure 756.  
**Dianilino-phenazononium-**  
**hydroxyd** 390.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 396.  
 — thiodiazol 668.  
**Dianisoylfuroxan** 705.  
**Diazo-acetessigester** 706;  
 Anhydrid 706.  
 — acetylaceton 631.  
 — acetylacetonanhydrid 631.  
 — acetylbenzoylmethan 651.  
 — benzoylaceton 651;  
 Anhydrid 651.  
 — benzoylessigester 709;  
 Anhydrid 709.  
 — dibenzoylmethan 658;  
 Anhydrid 658.  
 — methylthiazolcarbonsäure-  
 äthylester 338.  
 — oxyde (Bezeichnung) 562.  
 — phenol und Derivate vgl.  
 567, 569.  
 — resorcin 128.  
**Diazo-resorufin** 128.  
 — sulfide (Bezeichnung) 562.  
 — tetransäure 753.  
 — tetransäureanhydrid 753.  
 — thiazol vgl. 457.  
**Diazoverbindungen der Hete-**  
**roklasse 1 O, 1 N** 457.  
**Dibenzaldithiooxamid** 744.  
**Dibenzenyl-azoselenim** 589.  
 — azosulfim 589.  
 — azoxim 587.  
 — bernsteinsäurebisamid-  
 oxim 802.  
 — diaminodithiohydrochinon  
 748.  
 — homoterephthalsäurebis-  
 amidoxim 803.  
 — malonsäurebisamidoxim  
 802.  
 — oxalsäurebisamidoxim 802.  
 — oxoazoxim 588.  
**Dibenzodichinoxalino-di-**  
**phenylenoxyd** 796.  
 — phenoxazin 807.  
**Dibenzolsulfonyloxydimethyl-**  
**aminophenoxazoncarbon-**  
**säuremethylester** 447.  
**Dibenzo-oxazin** 62.  
 — phenazonoxyd vgl. 599.  
 — phenazononiumhydroxyd  
 88.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 86, 87.  
 — phenoxazin 85, 87.  
 — phenthiazin 85, 86, 87.  
**Dibenzophenthiazincarbon-**  
**säure-amid** 87.  
 — anilid 87.  
 — chlorid 86.  
 — phenylester 86.  
**Dibenzo-phenanthiazon** 124.  
 — thiazin 63.  
**Dibenzoyl-dianthranilmethan**  
 757.  
 — diazomethan 658.  
 — furazan 684.  
 — furazanbisphenylhydr-  
 azon 685.  
 — furazandioxim 685.  
 — furazanoxyd 684.  
 — furoxan 684.  
 — furoxan, Azin 796.  
 — methandiazoonanhydrid 658.  
 — oxidiazol 684.  
 — oxobismethylendioxy-  
 phenyltetrahydrotriazin  
 793.  
 — oxynaphthylenbenzoyl-  
 difurfurylamin 495.  
**Dibenzthiazolyl** 744.  
**Dibenzthiazolyl-äthan** 745.  
 — benzol 748.  
**Dibenzyl-aminomethylthiazol**  
 364.  
 — aminophenylnitrophenyl-  
 thiodiazolin 727.  
 — aminophenylthiazol 368.  
 — benzildiisoxim vgl. 743.  
 — oxidiazol 595.  
 — thiodiazol 594, 595.  
**Dibrom-apophyllin** 479.  
 — benzoxazolin 33.  
 — benzoxazon 180, 181;  
 Chlorderivat 181.  
 — camphersulfamid, An-  
 hydrid 21.  
 — cantharidphenylhydrazon  
 260.  
 — furazanoxyd 563.  
 — furoxan 563.  
 — isatosaureanhydrid 266.  
 — isonicotinsäuremethyl-  
 betain 479.  
 — isopilocarpin 638.  
 — isopilocarpinsäure 689.  
 — methylbenzimidazoloxyl  
 vgl. 572.  
 — methylendioxyphenyl-  
 pyridyläthan 466.  
 — naphthsultam 60.  
**Dibromoisopilocarpinic**  
**acid** 689.  
**Dibrom-oxoazoxazin** 166.  
 — oxydimethylbenzoxazol  
 112.  
 — phenanthrenofurazan 596.  
 — phenylindoxan 72.  
 — pilocarpin 636.  
 — pyrroleninyldenphthalid  
 218.  
 — tetramethyldihydropyri-  
 dinocumarilsäure 325.  
**Dicarbonsäuren der Hetero-**  
**klasse 1 O, 1 N** 327.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N  
 528.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 713.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N  
 758.  
 — der Heteroklasse 2 O, 4 N  
 804.  
**Dicentrin** 487.  
**Dicentrinhydroxymethylat**  
 488.  
**Dichinolinodithiin** 746, 747.  
**Dichinolyendisulfid** 746, 747.  
**Dichinolytrioxim, Anhydrid**  
 681.  
**Dichlor-acetylanthranil** 207.  
 — acetylanthranilsäure,  
 Anhydrid 207.  
 — anthranil 42.

- Dichlor-anthranilsäurediform-  
 alidalkyläther vgl. 189,  
 190, 469.  
 — anthranilsäureformalid  
 189.  
 — benzoxazolin 33.  
 — benzoxazon 179; Chlor-  
 derivat 179, 180.  
 — benzthiazolin vgl. 33.  
 — bisdimethylaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd 399.  
 — camphersulfamid, An-  
 hydrid 21.  
 — cusparin 483.  
 — dinitrophenthiazinoxid  
 68.  
 — dioxyoxidodipyridyl  
 vgl. 618.  
 — fluoranphenylhydrazid  
 230.  
 — furazanoxyd 563.  
 — furoxan 563.  
 — isatsäureanhydrid 265.  
 — methylenblau 399.  
 — methylphenyloxidiazolin  
 561.  
 — oxoäthoxymethyl-dihydro-  
 benzoxazin vgl. 189, 190.  
 — oxocyanmethyl-dihydro-  
 benzoxazin 189.  
 — oxodihydrobenzoxazin  
 189.  
 — oxomethoxymethyl-  
 dihydrobenzoxazin vgl.  
 189, 190.  
 — oxooxazin 165.  
 — oxydihydroacridylbenzoe-  
 säure, Lacton 230.  
 — oxyvinylpicolinsäure,  
 Lacton 199.  
 — phenthiazin 67.  
 — phenylhydrazinoxanthyl-  
 benzoesäure, Anhydrid  
 230.  
 — pilocarpin 636.  
 — tetramethylthionin 399.  
 — thiazolidon 141.  
 Dicyantriphendioxazin 758.  
 Difurazanbenzol 801.  
 Difurfuryliden-tropanon 506.  
 — tropinon 506.  
 Difuryl-benzochinoxalin 748.  
 — benzochinoxalinhydroxy-  
 phenylat 749.  
 — chinoxalin 745.  
 — chinoxalincarbonsäure  
 758.  
 — dihydrotetrazin 801.  
 — tetrazin 801.  
 — triazol 789.  
 — triazolin 789.  
 Diglykolsäure-anil 249.  
 — imid 249.  
 Dihydro-anhydroberberin 491.  
 — benzoxazin 34.  
 — benzothiazin 34.  
 — berberin 491.  
 — cumarinylacetoosxim 5.  
 — cumarinyloacetoxim 5.  
 — diazotetransäure 752.  
 — triphendioxazin 745;  
 Diacetylderivat 746.  
 Diimino-bisdimethylphenyl-  
 thiodiazolidin 664.  
 — dinaphthylthiodiazolidin  
 664, 665.  
 — diphenylthiodiazolidin 661.  
 — ditolythiodiazolidin 662,  
 663.  
 — phenylbromphenylthio-  
 diazolidin 662.  
 — thiodiazolidin 667.  
 Diisatogen vgl. 756.  
 Diisobutyl-oxdiazol 566.  
 — thiodiazol 566.  
 — tolylnaphthodihydrooxa-  
 zin 61.  
 Diisonitroso-anetholanhydrid  
 609.  
 — anetholperoxyd 610.  
 — isoapiolperoxyd 765.  
 — isomyristicinperoxyd 765.  
 — methylisoeugenolperoxyd  
 618.  
 Diisopropyl-oxdiazol 566.  
 — thiodiazol 566.  
 Dijod-furazanoxyd 563.  
 — furoxan 563.  
 Dilactylsäureimid 252.  
 Dimercapto-anthrachinon-  
 dioxim, Dianhydrid 745.  
 — thiodiazol 665, 677.  
 Dimethoxy-äthoxymethylen-  
 dioxydidehydroberbin  
 502.  
 — allylmethylendioxydime-  
 thylaminoäthylbenzal-  
 phthalimidin 537.  
 — aminophthylidylessig-  
 säure, Lactam 311.  
 — anilinoxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 307, 308.  
 Dimethoxyanthranil-carbon-  
 säure 330.  
 — carbonsäureäthylester 330.  
 — carbonsäuremethylester  
 330.  
 Dimethoxy-benzoxazon 299.  
 — benzoylpyridindicarbon-  
 säureanhydrid 313.  
 — chinaldylphthalid 306.  
 Dimethoxydimethoxyisochi-  
 noly-anthranil 620.  
 — anthranilsulfonsäure 725.  
 — benzisoxazol 620.  
 Dimethoxy-dimethoxyiso-  
 chinolybenzisoxazol-  
 sulfonsäure 725.  
 — dimethoxyphthalidyliden  
 phthalimidin 314.  
 — isoamylmethylendioxydi-  
 methylaminoäthylbenzal-  
 phthalimidin 536.  
 Dimethoxymethoxymethylen-  
 dioxy-dimethylamino-  
 äthylbenzalphthalimidin  
 538.  
 — vinylbenzalphthalimidin  
 526.  
 Dimethoxymethyl-benzoxazol  
 126.  
 — benzoxazon 299.  
 Dimethoxymethylendioxy-  
 acetyldidehydroberbin  
 525.  
 — äthylberbin 491.  
 — äthylberbiniumhydroxyd  
 490.  
 — äthyl-didehydroberbin 492.  
 — aporphen 487.  
 — benzyl-didehydroberbin  
 495.  
 — berbin 489.  
 — chinolin 486.  
 — dibromäthylbenzalphthal-  
 imidin 524.  
 — didehydroberbin 491.  
 — didehydroberbincarbon-  
 säurenitril 530.  
 — dimethylaminoäthylben-  
 zalphthalimidin 536.  
 — dimethylchinoxalin 751.  
 — dimethyltetrahydroiso-  
 chinoliniumhydroxyd  
 485.  
 — dioxoberbin 526.  
 — diphenylchinoxalin 751.  
 — jodäthyl-didehydroberbin  
 vgl. 492.  
 — jodisoamyl-didehydrober-  
 bin vgl. 493.  
 — jodmethyl-didehydroberbin  
 vgl. 492.  
 Dimethoxymethylendioxy-  
 methyl-äthylaminoäthyl-  
 benzalphthalimidin 536.  
 — allylaminoäthylbenzal-  
 phthalimidin 537.  
 — aminonaphthylbenzal-  
 hyd 493.  
 — benzylaminoäthylbenzal-  
 phthalimidin 537.  
 — berbin 491.  
 — berbiniumhydroxyd 489,  
 490.  
 — didehydroberbin 492.

Dimethoxymethylendioxy-  
 methylnaphthoisochino-  
 liniumhydroxyd 493.  
 — oxodidehydroberbin 525.  
 — oxomethyl-desdihydrober-  
 bin 521, 522.  
 — phenyldehydroberbin  
 495.  
 — phenylisoxazonoxim 554.  
 — propylberbin 491.  
 — propyldehydroberbin  
 492.  
 — tetradehydroberbinium-  
 hydroxyd 496.  
 — trichlormethyldehydro-  
 berbin 492.  
 — vinylbenzalphtalimidin  
 524.  
 Dimethoxynitromethylen-  
 dioxydimethylamino-  
 äthylbenzalphtalimidin  
 537.  
 Dimethoxyoxo-äthylbenzo-  
 oxazincarbonsäure 354.  
 — benzooxazin 300.  
 Dimethoxyoxomethoxyme-  
 thylendioxy-dimethyl-  
 aminoäthylbenzylbenzo-  
 oxazin 553.  
 — methylaminoäthylbenzyl-  
 benzooxazin 553.  
 — vinylbenzylbenzooxazin  
 552.  
 Dimethoxyoxomethylbenzo-  
 oxazincarbonsäure 354.  
 Dimethoxyoxomethylendioxy-  
 dimethylaminoäthylben-  
 zylbenzooxazin 552.  
 — methylbenzylaminoäthyl-  
 benzylbenzooxazin 553.  
 — vinylbenzylbenzooxazin  
 546.  
 Dimethoxyphenyl-benzyl-oxa-  
 zol 133.  
 — dimethylaminoäthylpipe-  
 ronylphtalazon 759.  
 — hydrinoxanthylbenzoes-  
 säure, Anhydrid 308.  
 — isoxazonoxim 451.  
 — methoxydimethylamino-  
 äthylpiperonylphtal-  
 azon 759.  
 — methoxyvinylpiperonyl-  
 phtalazon 757.  
 — vinylpiperonylphtalazon  
 757.  
 Dimethoxyphthalidyl-chinal-  
 din 306.  
 — methylendioxyoxotetra-  
 hydroisochinolin 504, 505.  
 Dimethyläthylbenzooxazin-  
 carbonsäure 323.

Dimethyl-äthylenisodithio-  
 biuret 361.  
 — äthylphenylmorpholon  
 198.  
 — äthylphenylpyrazolopyron  
 643.  
 — äthylrhodanin 252.  
 Dimethylaminoamino-anilino-  
 oxyphenoxazoncarbon-  
 säuremethylester 446.  
 — diphenylaminooxyphen-  
 oxazoncarbon säure-  
 methylester 446.  
 Dimethylaminoanilino-benzo-  
 phenazononiumhydroxyd  
 405.  
 — methylphenazononium-  
 hydroxyd 401.  
 — oxybenzophenazononium-  
 hydroxyd 420.  
 — oxyphenoxazon 421.  
 — oxyphenoxazoncarbon-  
 säuremethylester 444.  
 — phenoxazoncarbon säure-  
 phenetidid 438.  
 Dimethylaminobenzal-rhoda-  
 nin 433.  
 — rhodaninessigsäure 434.  
 Dimethylaminobenzolsulfo-  
 nyloxy-acetoxypheoxa-  
 zincarbon säuremethyle-  
 ster 441.  
 — phenoxazoncarbon säure-  
 amid 443.  
 — phenoxazoncarbon säure-  
 methylester 441.  
 Dimethylamino-benzophen-  
 azoniumhydroxyd 383.  
 — benzophenoxazin 404.  
 — benzophenoxazon 418.  
 — benzothiodiazol 726.  
 — benzthiazol 366.  
 — bisdimethylaminobenz-  
 hydrylbenzophenazono-  
 niumhydroxyd 410.  
 — brommethylthiazolin 363.  
 — carboxyanilinooxyphen-  
 oxazoncarbon säureme-  
 thylester 445, 446.  
 — diacetoxypheoxazincar-  
 bon säuremethylester 440.  
 — diäthylaminomethyl-  
 phenazononiumhydroxyd  
 401.  
 — diäthylaminophenazthio-  
 niumhydroxyd 396.  
 — dibenzolsulfonyloxyphen-  
 oxazoncarbon säureme-  
 thylester 447.  
 — dibenzophenazononium-  
 hydroxyd 387; Pseudo-  
 base 387.

Dimethylaminodimethylami-  
 no-anilino-benzophenaz-  
 oxoniumhydroxyd 406.  
 — phenylbenzophenoxazin  
 406.  
 Dimethylaminodioxy-amino-  
 formylphenazononium-  
 hydroxyd 442.  
 — anilinoformylphenazono-  
 niumhydroxyd 442.  
 — carbomethoxyphenazono-  
 niumhydroxyd 440.  
 — oxyphenoxypheoxazin-  
 carbon säuremethylester  
 447.  
 — phenoxazincarbon säure-  
 methylester 439.  
 — phenoxazoncarbon säure-  
 methylester 447.  
 Dimethylaminomercapto-  
 tolythiodiazoltion 700.  
 Dimethylaminomethyl-  
 anilinooxyphenoxazon-  
 carbon säuremethylester  
 445.  
 — benzophenoxazin 406.  
 — benzthiazol 366.  
 — phenoxazin 400.  
 — phenylbenzthiazol 378,  
 379.  
 — phenylbenzthiazolsulfon-  
 säure 449.  
 — thiazolin 362.  
 Dimethylamino-nitroanilino-  
 oxyphenoxazoncarbon-  
 säuremethylester 445.  
 — oxoximinoinoxazolin 432.  
 Dimethylaminooxy- s. a. Oxy-  
 dimethylamino-  
 Dimethylaminooxybenzo-  
 phenazononiumhydroxyd  
 418, 420.  
 — phenthiazon 424.  
 Dimethylaminooxybisdime-  
 thylaminobenzhydryl-  
 benzophenazononium-  
 hydroxyd 421.  
 — phenoxazoncarbon säure  
 446.  
 Dimethylaminooxy-oxyphen-  
 oxypheoxazon 424.  
 — oxyphenoxypheoxazon-  
 carbon säuremethylester  
 447.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 413.  
 — phenoxazoncarbon säure  
 438.  
 Dimethylaminooxyphenoxa-  
 zoncarbon säure-amid 442.  
 — anilid 442.  
 — methylester 440.  
 — phenetidid 443.

- Dimethylamino-oxy-sulfobenzophenthiazon 450.  
 — phenoxazon 413.  
 — phenthiazim 392.  
 — phenthiazon 413.  
 Dimethylaminophenyl-benzisothiazoldioxyd 374.  
 — benzophenoxazim 405.  
 — dimethylaminobenzophenoxazim 406.  
 — nitrobenzalpseudothiohydantoin 272.  
 — pseudothiohydantoin 238.  
 — thiuret 510.  
 Dimethylamino-styrylnaphthothiazol 385.  
 — toluidinobenzophenazoniumhydroxyd 405.  
 — toluolsulfonyloxyacetoxyphe-noxazincarbon-säure-methylester 442.  
 — toluolsulfonyloxyphenoxazon-carbon-säure-methyl-ester 441.  
 — tolylbenzophenoxazim 405.  
 — trimethylenphenthiazim 730.  
 Dimethylanilino- s. Xylidino.  
 Dimethyl-anthranil 49.  
 — benzalldoximperoxyd 35.  
 — benzaminoäthylloxazon 426.  
 — benzfurazan 572.  
 — benzfurazanoxyd vgl. 741.  
 — benzfuroxan vgl. 741.  
 — benzildiisoxim vgl. 743.  
 — benzimidazoloxyd vgl. 573.  
 — benzisothiazolondioxyd 195.  
 — benzisoxazol 49.  
 — benzoheptoxidiazin 577.  
 — benzooxidazol 572.  
 — benzooxidazoloxyd vgl. 741.  
 — benzothiodiazindioxyd 571.  
 — benzothiodiazol 572.  
 — benzoxazol 49.  
 — benzoyloxazolidin 17.  
 — benzthiazol 49.  
 Dimethylbis-methylthiazolyl-ammoniumhydroxyd 364.  
 — oxdiazoliny 799.  
 — oxdiazolyl 799.  
 — oximinoäthylpyron, Anhydrid 753.  
 — thiazolobenzol 742.  
 — thiodiazolyl 799.  
 Dimethyl-butenylisoxazol 20.  
 — carbonylbenzamidoxim 650.  
 — carboxybenzylisoxazol 324.  
 — cumarinooxazol 506.  
 Dimethyl-diäthylazoxyisoxazol 458.  
 — diäthylthionin 396.  
 — diazoaminothiazoldicarbonsäure vgl. 458.  
 — dibenzoxazolyl 745.  
 — dibenzthiazolinspiran 743.  
 — dicarbäthoxyppyrylphenylisoxazol-carbonsäure-äthylester 438.  
 — dichinolinodithiin 747.  
 — diisoxazolinspiran vgl. 740.  
 — dimethoxymethylendioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 485.  
 — dimethoxynaphthylendifurfurylammoniumhydroxyd 494.  
 — dimethoxyphthalidyl-methylchinolin 306.  
 — dimethylaminophenylbenzthiazoliumhydroxyd 377.  
 — dimethylphenylpyrazolopyron 642.  
 — dinitrothionin 399.  
 — dioxypiaselenolpurin 797.  
 — diphenylenjodoniumhydroxyd 812.  
 — dipyridinodithianthren 747.  
 — dithionthiodiazolidin 665.  
 — furazan 564.  
 — furazanoxyd 565.  
 — furoxan 565.  
 — furyldihydropyridindicarbon-säure-diäthylester 327.  
 — furylpyridindicarbon-säure-diäthylester 328.  
 — furylpyrimidin 577.  
 — furylpyrimidon 650.  
 — isobutyltetrahydrooxazin 11.  
 — isochinophthalon 229.  
 — isindophthalon 660.  
 Dimethylisopropyliden-hexahydrophenmorpholin 20.  
 — tetrahydrophenmorpholin 22.  
 Dimethyl-isopropyltetrahydrooxazin 11.  
 — isoxazol 17.  
 — isoxazol-carbonsäure 317.  
 — isoxazoliumhydroxyd 16.  
 — isoxazon 162.  
 — isoxazolylessigsäure 318.  
 — isoxazolypropionsäure 318.  
 — kaffolid 786.  
 — leukothionin 392.  
 — methoxyäthoxymethylen-dioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 485.  
 Dimethylmethoxy-isobutyl-oxy-methylendioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 485.  
 — methylendioxyäthylmercaptotetrahydroisochinoliniumhydroxyd 486.  
 — methylendioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 470.  
 Dimethyl-methylendioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 464.  
 — morpholiniumhydroxyd 6.  
 — nitrosodioxytetrahydro-pyrimidincarbon-säure-nitriloxyl vgl. 785.  
 — nitrosouracilcarbon-säure-nitriloxyl vgl. 785.  
 — oxazol 17.  
 — oxazolidin 9, 17.  
 — oxazolidincarbon-säure-anilid 17.  
 — oxazolidinthiocarbon-säureanilid 17.  
 — oxazolin 14.  
 — oxdiazol 564, 565.  
 — oximinopseudothiohydantoin 286.  
 — oxomorpholiniumhydroxyd 143.  
 — oxtriazin 773.  
 — oxydimethylpyrazoleninylacrylsäure, Lacton 643.  
 — oxymethylpyrazolylacrylsäure, Lacton 642.  
 — phenacylisoxazol 214.  
 — phenazonoxyd vgl. 582.  
 — phenazthioniumhydroxyd 71.  
 — phenmorpholin 36.  
 — phenmorpholiniumhydroxyd 34.  
 — phenmorpholon 197.  
 — phenoxazin 71.  
 — phenthiazin 71.  
 Dimethylphenyl-acetyl-pseudothiohydantoin 241, s. a. 870.  
 — anilinothiodiazolon 673.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — benzisaldoxim 25.  
 — benzooxazincarbon-säure 326.  
 — benzthiazol 76.  
 — dimethylaminobenzalrhodanin 434.  
 — dimethylpyrazolopyron 642.  
 — dioxytetrahydrothiazin 248.  
 — isobenzaldoxim 25.  
 — isoxazolinylessigsäure 323.

- Dimethylphenyl-nitrobenzal-  
 rhodanin 275.  
 — oxazolin 53.  
 — oxazon 211.  
 — oxdiazolon 650.  
 — oxdiazolylpropionsäure  
 711.  
 — oxophenyliminothiodiazo-  
 lidin 673.  
 — pseudothiohydantoin 236,  
 237, 240.  
 — pyrazolopyron 642.  
 — rhodanin 244, 252.  
 — tetrahydrooxazin 38.  
 — thiazolin 53.  
 — thiuret 509.  
 — triazoloxyd vgl. 773.  
 Dimethyl-phthalidyliden-  
 methylchinolin 229.  
 — phthalidylmethylchinolin  
 227.  
 — pseudothiohydantoin 238,  
 252.  
 — pseudothiohydantoinpro-  
 pionsäure 350.  
 — pyrazolopyron 641.  
 — saccharin 192, 195.  
 — selenodiazol 565.  
 — thiazol 18.  
 — thiazolcarbonsäure 318.  
 — thiazolidonanil 153.  
 — thiazolidonimid 149, 153.  
 — thiazolin 14.  
 — thiazolinylnthioharnstoff  
 361.  
 Dimethylthiazolon-acetimid  
 161.  
 — allylimid 161.  
 — anil 161.  
 — imid 160.  
 — methylimid 160.  
 Dimethylthiodiazol 565.  
 Dimethylthiodiazolon-allyl-  
 imid 630.  
 — anil 630.  
 — imid 630.  
 — methylimid 630.  
 Dimethyl-thionin 392.  
 — thionolin 413.  
 — thiophenmorpholin 197.  
 — thiothiazolidon 153.  
 — thioureidothiazolin 361.  
 — tolylbenzthiazol 77.  
 Dimorpholinodiimid 9.  
 Dimorpholytetrazon 9.  
 Dinaphthazthion 124.  
 Dinaphthazthionium (Be-  
 zeichnung) 86 Anm.,  
 87 Anm.  
 Dinaphtho-oxazin 85.  
 — phenazinfuran 796.  
 — phenazinoxazin 807.  
 — thiazin 86, 87.  
 Dinaphthyl-äthylenisothio-  
 harnstoff 139.  
 — diiminothiodiazolidin 664,  
 665.  
 — iminoacetiminothiodiazo-  
 lidin 664, 665.  
 — iminobenziminothiodiazo-  
 lidin 665.  
 — oxdiazol 599, 600.  
 — pseudothiohydantoin 241.  
 — thiocarbonylisothioharn-  
 stoff 232.  
 Dinitro-acetylphenoxazin 63.  
 — acetylphenythiazinoxyd 68.  
 — aminodimethylamino-  
 phenazthioniumhydroxyd  
 399.  
 — cantharidphenylhydrazon  
 260.  
 — dianilinobenzfurazanoxyd  
 vgl. 759.  
 — dianilinobenzfuroxan  
 vgl. 759.  
 — dimethylthionin 399.  
 — fluoresceingelb 309.  
 — methylbenzthiazolonimid  
 185.  
 — methylphenythiazinhydr-  
 oxyäthoxyphenylat 68.  
 — methylphenythiazinoxyd  
 68.  
 — naphthsultam 60.  
 — oximinophenylbutylen-  
 carbonsäure, Anhydrid  
 vgl. 212.  
 — oxybenzooxdiazol vgl. 603.  
 — oxymethylphenylbenzox-  
 azol 119.  
 — phenoxazin 63.  
 — phenthiazin 67.  
 — phenthiazinhydroxy-  
 äthoxyphenylat 68.  
 — phenthiazinoxyd 67, 68.  
 Dinitrophenyl-benzoxazol 73.  
 — indoxazen 72.  
 — isoxazon 202.  
 — methyloxiazolon 627.  
 — morpholin 7.  
 — naphthooxazolin 81.  
 Dinitro-tolylbenzisoxazol 75.  
 — tolylindoxazen 75.  
 — trioxydihydroacridyl-  
 benzoessäure, Lacton 309.  
 — triphendioxazin 746.  
 Dioximinoisoxazolin 254.  
 Dioxo-äthylphenyloxazolidin  
 251.  
 — äthylthiazolidin 251.  
 — allyltetrahydrothiazin 248.  
 — allylthiazolidin 235.  
 — benzalthiazolidin 271.  
 — benzyloxazolidin 268.  
 Dioxo-bisdiphenylox Diazolinyll  
 803.  
 — chlorallylthiazolidin 235.  
 — cinnamalthiazolidin 277.  
 — diäthylmorpholin 253.  
 — diazotetrahydrofuran 753.  
 — dibenzodioxazinyll 756.  
 — dichlormethylphenyl-  
 oxazolidin 250.  
 Dioxodihydro-benzooxazin  
 262, 264.  
 — bisoxdiazolobenzol vgl.  
 804.  
 — naphthooxazin 278.  
 — naphthooxdiazol 683.  
 — naphthooxdiazoloxyd  
 vgl. 755.  
 — naphthophenoxazin 284.  
 — phenoxazin 127; s. a. 870.  
 Dioxodimethyl-diäthyl-  
 diisoxazolinyl vgl. 754.  
 — diisoxazolinyl 754.  
 — dioxazinobenzol 755.  
 — morpholin 252.  
 — oxazolidin 252.  
 — phenyloxazolidin 252.  
 — phenyltetrahydrothiazin  
 248.  
 — thiazolidin 252.  
 — triphenylhexahydrofurano-  
 pyrazol 684.  
 Dioxo-diphenyldibenzoyl-  
 tetrahydrodipyrzolo-  
 benzoldicarbonsäure-  
 anhydrid 798.  
 — diphenyloxazolidin 266.  
 — diphenylthiazolidin 267,  
 280.  
 — furylpyrrolidincarbon-  
 säureäthylester 351.  
 — hydrazitetrahydrofuran  
 752.  
 — hydrindylbenzthiazol 46.  
 — hydrindyl-naphthothiazol  
 vgl. 284.  
 — imidazolidindioxooxazo-  
 lidinspiran vgl. Kaffolid.  
 — iminohexahydropryimi-  
 dinothiazol 786.  
 — isobutyloxazolidin 253.  
 — isobutylphenylmorpholin  
 253.  
 — isobutyltrimethylenmor-  
 pholin 258.  
 — isopropylphenyloxazolidin  
 253.  
 — methylidihydrobenzooxazin  
 267.  
 — methylidihydroocumarin,  
 Diazid vgl. 683.  
 — methylendioxyphenyl-  
 pyrrolidincarbonsäure-  
 äthylester 532.

*Di- siehe auch Bis-*

Dioxomethyl-hexahydrofuranopyrrol 258.  
 — menthyloxazolidin 249.  
 — morpholin 251.  
 — phenyloxazolidin 249.  
 — phenylthiazolidin 250.  
 — tetrahydropyrimidinotiazol 785.  
 — thiazolidin 238, 250.  
**Dioxo-morpholin** 249.  
 — naphthyltetrahydrothiazin 248.  
 — oxazolidin 245.  
**Dioxophenyl-benzalthiazolidin** 272.  
 — cinnamalthiazolidin 277.  
 — methylenedioxyphenylpyrrolin 516.  
 — morpholin 248, 249.  
 — oxazolidin 232, 245, 266.  
 — piperonylidenthiazolidin 542.  
 — salicylalthiazolidin 301.  
 — tetrahydrothiazin 248.  
 — thiazolidin 238, 266.  
 — thiazolidyllessigsäure 349.  
**Dioxo-phthalidylidentetrahydroisochinolin** 288.  
 — propylphenyloxazolidin 253.  
 — salicylalthiazolidin 300.  
 — selenazolidin 245.  
 — sulfobenzalthiazolidin 360.  
 — tetrahydrothiazin 246.  
 — thiazolidin 233.  
 — thiazolidyllessigsäure 349.  
 — thiomorpholin 249.  
 — tolylmorpholin 248.  
 — tolyltetrahydrothiazin 248.  
 — tolylthiazolidin 239, 240.  
**Dioxoverbindungen der Heteroklasse 1 O, 1 N** 231.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 508.  
 — der Heteroklasse 3 O, 1 N 542.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 661.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 754.  
 — der Heteroklasse 4 O, 2 N 770.  
 — der Heteroklasse 1 O, 4 N 797.  
 — der Heteroklasse 2 O, 4 N 803.  
**Dioxy-äthylpiperidyllessigsäure, Lacton** 290.  
 — aminosulfoxyphenylxanthen, Sultam 494.  
 — aminoxanthylbenzoesäure, Lactam 307.

**Dioxy-anilinoxanthylbenzoesäure, Lactam** 307, 308.  
 — berberin 526.  
 — bisoxophenylox Diazolinyläthan 804.  
 — bisphenyloxox Diazolinyläthan 804.  
 — cumaronindolindigo 312.  
 — diäthylaminoaminoformylphenazononiumhydroxyd 443.  
 — dicyanfurylpyridin 331.  
**Dioxydimethylamino-aminoformylphenazononiumhydroxyd** 442.  
 — anilinoformylphenazononiumhydroxyd 442.  
 — carbomethoxyphenazononiumhydroxyd 440.  
 — phenoxazincarbonsäuremethylester 439.  
 — phenoxazonecarbon säuremethylester 447.  
**Dioxy-dimethylpiaselenolpurin** 797.  
 — furylpyridindicarbon säuredinitril 331.  
 — hydroxylaminoxanthylbenzoesäure, Anhydrid 307.  
 — methoxybenzoxazol 298.  
 — methoxydimethylbenzoxazol 299.  
**Dioxymethylenedioxy-methyltetrahydroisochinolin** 474.  
 — phenyldicyanpyridin 532.  
 — phenylpyridindicarbon säuredinitril 532.  
**Dioxy-methylhydrastimid** 538.  
 — methylphenoxazimcarbon säuremethylbetain 438.  
 — morpholin 124.  
 — naphthylendifurfurylamin 494.  
 — ox Diazolindicarbon säureamid vgl. 713.  
 — oxodihydrofuranopyridin-carbonsäureäthylester 353.  
 — oxyphenoxydiäthylamino-phenoxazin 425.  
 — oxyphenoxydimethylaminophenoxazincarbon säuremethylester 447.  
 — phenazthioniumsalze 130.  
 — phenoxazin 127.  
 — phenthiazin 130.  
 — phenylhydrazinoxanthylbenzoesäure, Anhydrid 308.  
 — phenylhydrokotarnin 495.  
 — selenazol 245.

**Dioxy-thiazol a. Dioxothiazolidin.**  
 — thiodiphenylamin 130.  
 — thiomorpholin 125.  
 — ureidobenzooxazincarbon säure, Lactam vgl. 787.  
**Dioxyverbindungen der Heteroklasse 1 O, 1 N** 124.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 484.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 616.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 751.  
 — der Heteroklasse 3 O, 2 N 765.  
 — der Heteroklasse 4 O, 2 N 768.  
 — der Heteroklasse 6 O, 2 N 771.  
 — der Heteroklasse 1 O, 3 N 781.  
**Dipentadecyl-ox Diazol** 567.  
 — thiodiazol 567.  
**Diphenacyldioximidcarbon säure, Dianhydrid** 756.  
**Diphenanthrenooxazin** 92.  
**Diphenyl-acetylioxazolonacetimid** vgl. 281.  
 — acetylox Diazolin 581.  
 — äthylenisodithiobiuret 361.  
 — äthylenisothioharnstoff 137.  
 — aminoformylpseudothiohydantoin 237.  
 — aminsulfon 65.  
 — aminsulfoxyd 65.  
 — benzi Isothiazolindioxyd 83.  
 — benzoylmercaptopendoxytriazolin 780.  
 — benzoylox Diazolin 581.  
 — benzyl-naphthodihydrooxazin 91.  
 — benzoylox Diazolidon 640.  
 — benzylsultam 83.  
 — bismethylenedioxyphenyldihydropyridazin 767.  
 — bisox Diazolyl 802.  
 — biaphenyliminothio Diazolidin 662.  
 — biethiazolobenzol 748.  
 — biethiodiazolyl 802.  
 — carbonylisodithiobiuret 232.  
 — carbonyl Isothioharnstoff 231.  
 — dibenzoyldioxotetrahydrodipyrazolobenzoldicarbon säureanhydrid 798.  
 — diiminothiodiazolidin 661.  
 — dioxobisox Diazolinyl 803.  
**Diphenylen- s. a. Phenanthreno-**

Diphenylendothio-thiodiazolin 741.  
 — triazolin 772.  
 — triazolinhydroxymethylat 772.

Diphenylendoxytriazolin 772.  
 Diphenylen-furazan 596.

— furyloxazol 469.  
 — jodoniumhydroxyd 812.  
 — oxazol 80.  
 — oxazolonanil 225.  
 — oxazolthion 225.

Diphenyl-furanocinnolin 600.  
 — furazan 589.  
 — furazanoxoyd 590.  
 — furoxan 590.  
 — glyoxaldiisoxim 736.  
 — glyoxim 736.

Diphenylimino-acetiminothio-  
 diazolidin 662.

— benziminothiodiazolidin 662.  
 — dithiocarboxyiminothio-  
 diazolidin 662.  
 — nitrosiminothiodiazolidin 662.

— thiontriazolidin 661.

Diphenyl-isoxazol 77.

— isoxazolin 76.  
 — isoxazol 222.  
 — isoxazolimid 222.  
 — mercaptoendoxytriazolin  
 vgl. 780.  
 — mercaptoiminotriazolin  
 661.

Diphenylmethylenedioxy-  
 phenyl-cyanpyridin 528.

— nicotinsäurenitril 528.  
 — pyridincarbonsäurenitril  
 528.

Diphenyl-methylenothiotri-  
 azolin 773.

— methylenisothioharnstoff  
 135.

— methylmercaptoendothio-  
 triazolin 780.

— methylmercaptoendoxy-  
 triazolin 780.

— methyloxidiazolyltriazol  
 805.

— morpholoncarbonensäure 346.  
 — nitrophenyloxazol 89.

— oxazinooxidiazol vgl. 790.  
 — oxazol 78, 79.

— oxazolhydroxymethylat  
 78.

— oxazolimid 220.

Diphenyloxazolidon-äthyl-  
 imid 220.

— anil 220.

— imid 220.

— methylimid 220.

— tolylimid 221.

Diphenyl-oxazon 206.

— oxidiazol 587, 589, 591.

— oxidiazolon 644, 646.

— oxidiazolonanil 646.

— oxidiazoloxyd 588; s. a. 590.

— oxidiazolthion 647.

— oximinothiodiazolidin  
 661.

— oxophenyltetrahydrofuryl-  
 pyridazinon 686.

— oxotetrahydrothiodiazin-  
 dioxyd vgl. 621.

— orthiodiazindioxyd 743.

— phenyloxidiazolyltriazol  
 806.

— piperonylidenpseudothio-  
 hydantoin 542.

Diphenylpseudothio-hydan-  
 toin 239, 267.

— hydantoinessigsäure 349.

— hydantoinpropionsäure  
 350.

Diphenyl-pyridazinfurazan-  
 oxyd 796.

— pyrrolcrotonlacton 229.

— salicylalpseudothio-  
 hydantoin 301.

— selenazol 78.

— selenodiazol 589, 593.

— taurocarbaminsäure, An-  
 hydrid 138.

— thiazol 78.

— thiazolidonäthylimid 221.

— thiazolidonmethylimid 221.

— thiazolinythioharnstoff  
 361.

— thiazolon 204.

— thiazolonanil 204.

— thiazolonimid 223.

— thiazolontolyimid 204.

— thiazolthion 206.

— thiocarbonylisothioharn-  
 stoff 232.

— thiodiazol 589, 592.

— thiodiazolidonanil 640.

— thionin 396.

— thiophenmorpholon 229.

— thiophenocinnolin 600.

— thioureidothiazolin 361.

— tolylnaphthodihydro-  
 oxazin 91.

— trimethylenisothioharn-  
 stoff 143.

Diphtalidyl-chinaldin 517.

— chinolymethan 517.

— dimethylchinolymethan  
 517.

Diphtalylimid 283.

Dipiperonylpyrazin 767.

Dipropyl-oxidiazol 566.

— thiodiazol 566.

Dipyridinothianthren 746, 747.

Dipyrimidylfurazanoxoyd 808.

Dipyrimidylfuroxan 808.

Disalicylaldithiooxamid 751.

Disulfonsäuren der Hetero-  
 klasse 1 O, 1 N 356.

— der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 724.

Ditetronsäure 753.

Dithio-dinaphthylamin vgl.  
 469.

— diphenylamin vgl. 466.

Dithion-bisoxazolinobenzol  
 755.

— dihydrobenzooxazin 264.

— dimethylthiodiazolidin  
 665.

— methoxyphenylthio-  
 diazolidin 679.

— methylthiodiazolidin 678.

— naphthylthiodiazolidin 679.

— phenylthiodiazolidin 678.

— thiodiazolidin 665, 677.

— tolylthiodiazolidin 678, 679.

Ditoluidinooxyphen-  
 azoxoniumhydroxyd 416.

Ditolul-furazanoxoyd 685.  
 — furoxan 685.

Ditolyl-äthylenisothioharn-  
 stoff 138.

— benzalpseudothio-  
 hydantoin 272.

— bistolyiminothiodiazolidin  
 663.

— carbonylisothioharnstoff  
 231.

— diiminothiodiazolidin 662,  
 663.

— furazanoxoyd 595.

— furoxan 595.

— glyoxaldiisoxim 737.

— glyoxim 737.

— iminoacetiminothiodi-  
 azolidin 663.

— iminobenziminothiodi-  
 azolidin 663, 664.

— iminonitrosiminothiodi-  
 azolidin 663, 664.

— iminotiontriazolidin 663.

— mercaptoiminotriazolin  
 663.

— oxidiazol 595, 596.

— oximinothiodiazolidin  
 663.

— orthiodiazindioxyd 743.

— pseudothiohydantoin 240;  
 s. a. 870.

— selenodiazol 595.

— taurocarbaminsäure, An-  
 hydrid 139.

— thiocarbonylisothioharn-  
 stoff 232.

— thiodiazol 596.

Diundecyl-oxidiazol 566.

— thiodiazol 566.

*Di- siehe auch Bis-*



## E.

Echtblau R 383.  
 Eminrot 378.  
 Endothio-äthyl-diphenyl-triazolin 774.  
 — anilino-diphenyl-triazolin 777.  
 Endothio-diphenyl-benzyl-triazolin 776.  
 — benzyl-triazolin-hydroxy-methylat 776.  
 — naphthyl-triazolin-hydroxy-äthylat 776, 777.  
 — thiodiazolin 741.  
 — tolyl-triazolin 775.  
 — tolyl-triazolin-hydroxy-äthylat 775, 776.  
 — tolyl-triazolin-hydroxy-methylat 776.  
 — triazolin 772.  
 — triazolin-hydroxy-methylat 772.  
 Endothio-methyl-diphenyl-triazolin 773, 774.  
 — phenylbenzyl-triazolin 773.  
 — phenylthiodiazolin 740.  
 — tolylthiodiazolin 740.  
 Endothio-phenyl-bromphenyl-benzyl-triazolin 777.  
 — naphthylthiodiazolin 742.  
 — thiodiazolin 739.  
 — tolylbenzyl-triazolin 776.  
 — tolylthiodiazolin 741.  
 Endothio-tolylthiodiazolin 739.  
 Endothio-triphenyl-triazolin 774.  
 — triazolin-hydroxy-äthylat 775.  
 — triazolin-hydroxy-methylat 775.  
 Endoxy-benzoylmercaptodiphenyl-triazolin 780.  
 — diphenyl-triazolin 772.  
 — methylmercaptodiphenyl-triazolin 780.  
 — methylmercaptomethylphenyl-triazolin 780.  
 Epoxy- s. Oxido-.  
 Erika B 378.  
 — G 378.  
 — 2 G N 377.  
 Eugenoxy-methylbenzoxazol 111.

## F.

Fluoran-anilid 230.  
 — phenylhydrazid 230.  
 Fluorazein 525.  
 Fluorbenzoesäuresulfimid 174.  
 Fluorescein-anilid 308.  
 — chloridimid 230.

Fluorescein-chloridphenylhydrazid 230.  
 — phenylhydrazid 308.  
 Fluorsaccharin 174.  
 Formaminothiazolthiocarbon-säureamid 334.  
 Formiminothiazolinthiocarbon-säureamid 334.  
 Formyl-benzisoxazol 199.  
 — benzoylpyrrol 116.  
 — chrysean 334.  
 — phenylhydroxylamin vgl. 93.  
 — phenylnitroisobenzaldoxim 30, 32.  
 — phenylpyrrolketon 116.  
 Furazan (Bezeichnung) 562.  
 Furazan-carbonsäure 706.  
 — carbonsäureoxyd 706.  
 — dicarbon-säure 713.  
 — dicarbon-säuredianilid 715.  
 — dicarbon-säureoxyd 713.  
 — propionsäure 707.  
 Furfuraldoximperoxyd 463.  
 Furfurenyl-aminooxyphenanthren 469.  
 — oxyaminophenanthren 469.  
 Furfurin 763.  
 Furfurincarbon-säure-äthylester 764.  
 Furfurisoaldoximcarbon-säureamid 463.  
 Furfurocarbamidoxim 463.  
 Furfurylfurylbenzimidazol 579.  
 Furfuryliden-aminomercapto-phenylthiodiazolthion 699.  
 — aminothiazolthiocarbon-säureamid 437.  
 — barbitursäure 689.  
 — bismethylindol 599.  
 — bismethylketol 599.  
 — bismethylphenylpyrazolon 797.  
 — bisphenylmethylpyrazolon 797.  
 — chinaldin 79.  
 — chrysean 437.  
 — malonylharnstoff 689.  
 — picolin 60.  
 — rhodanin 515.  
 Furfuryl-methylfurylbenzimidazol 579.  
 — naphthocinchoninsäure 326.  
 Furin 763.  
 Furodiazol (Bezeichnung) 561; s. a. Ordiazol.  
 Furoxan-bisdimethylmalonyl-säuremethylester 722.  
 — carbonsäure 706.  
 — dicarbon-säure 713.  
 — dicarbon-säure-äthylester 714.

Furoxandicarbon-säure-diäthylester 714.  
 — diamid 715.  
 — dianilid 715.  
 — diisobutylester 715.  
 — dimethylester 714.  
 Furoxane (Konstitution) 562.  
 Furyl-benzochinolin 83.  
 — benzochinolin-carbonsäure 326.  
 — benzocinchoninsäure 326.  
 — bernsteinsäureanil 261.  
 — bismethylindolylmethan 599.  
 — chinolin 74.  
 — chinolin-carbonsäure 326.  
 — chinolyläthylen 79.  
 — cinchoninsäure 326.  
 — dihydrolutidindicarbon-säurediäthylester 327.  
 — furfurylbenzimidazol 579.  
 — lutidindicarbon-säure-diäthylester 328.  
 — phenanthrenooxazol 469.  
 — picolylalkin 114.  
 — picolylcarbinol 114.  
 — pipecolylalkin 104.  
 — pipecolylcarbinol 104.  
 — piperidyläthan 21.  
 — pyrazolon 638.  
 — pyridyläthylen 60.  
 — pyrimidon-carbonsäure 719.  
 — pyrimidonessigsäure-äthylester 720.  
 — tetrazol 794.  
 — tetrazotsäure 794.

## G.

Gallaminblau 442.  
 Gallanilviolet 442.  
 Galleinanilid 313.  
 Galloeyanin 438.  
 Galloeyanin-amid 442.  
 — anilid 442.  
 — methylester 440.  
 — phenetidid 443.  
 Gallorubin 312.  
 Geranin 2 B 377.  
 — G 377.  
 Glycincarbon-säureanhydrid 245.  
 Glyoximperoxyde 562.  
 Gnoskopin 550.  
 Gnoskopinhydroxymethylat 550.  
 Guanidinodihydrothiodiazin-carbonsäuredioxyd, Anhydrid vgl. 797.

## H.

Heterocyclische Verbindungen mit cyclisch gebundenem Arsen 811.

Heterocyclische Verbindungen  
mit cyclisch gebundenem  
Jod 812.

— mit cyclisch gebundenem  
Phosphor 809, 810.

— mit cyclisch gebundenem  
Quecksilber 811.

Heteroklasse 1 O, 1 N 1.

— 2 O, 1 N 460.

— 3 O, 1 N 539.

— 4 O, 1 N 555.

— 1 O, 2 N 561.

— 2 O, 2 N 736.

— 3 O, 2 N 761.

— 4 O, 2 N 767.

— 6 O, 2 N 771.

— 1 O, 3 N 772.

— 2 O, 3 N 789.

— 3 O, 3 N 791.

— 4 O, 3 N 792.

— 6 O, 3 N 793.

— 1 O, 4 N 794.

— 2 O, 4 N 799.

— 1 O, 5 N 805.

— 1 O, 6 N 808.

Hexabromthienylindolin 61.

Hexahydronaphthooxazin 54.

Hexamethylentriperoxyd-  
diamin 771.

Hexyl-isoxazol 19.

— isoxazonimid 164.

Homo-anthroxansäure 321.

— chelidonin 496, 521, 522.

— isatosaure 267.

— methylenblau 401.

— pilomalsäure vgl. 635.

— pilopsäure vgl. 635.

— piperonylpiperidin 464.

Hydrastimid 516.

Hydrastin 544.

Hydrastin-hydroxyäthylat  
546.

— hydroxyallylat 546.

— hydroxybenzylat 546.

— hydroxymethylat 545.

Hydrastinin 465.

Hydrastinin-methyläther-  
hydroxymethylat 470.

— säure vgl. 532.

Hydrastinsäure 545.

Hydrastonin 466.

Hydrastinsäure-imid 524;  
Bromid 524.

— oxim, Anhydrid 546.

— phenylhydrazon, Anhy-  
drid 757.

Hydrastphthalimidin 524.

Hydrastsäure-imid 516.

— methylimid 516.

Hydrazine der Heteroklasse  
1 O, 1 N 452.

Hydrazine der Heteroklasse  
2 O, 2 N 760.

Hydrazinophenylmethyloxdi-  
azon 628.

Hydrazitetronsäure 752.

Hydro- s. a. Dihydro-, Tetra-  
hydro- usw.

Hydroberberin 489.

Hydrochinonphthalein-anilid  
307.

— imid 307.

— oxim 307.

Hydrochlorisocinchonin 584.

Hydrohydrastinin 464.

Hydrohydrastinin-hydroxy-  
äthylat 464.

— hydroxymethylat 464.

— malonsäurediäthylester  
528.

Hydrokotarnin 470.

Hydrokotarnincarbonsäure-  
amidhydroxymethylat  
529.

— cyanessigsäureäthylester  
531.

— hydroxyäthylat 471.

— hydroxymethylat 471.

— malonsäurediäthylester  
531.

— phthalid 543.

— thiocarbonsäureamid-  
hydroxymethylat 530.

Hydro-resorufin 127.

— scopolidin 98.

Hydroxyisopilocarpin acid  
689.

Hydroxylamine der Hetero-  
klasse 1 O, 1 N 450.

— der Heteroklasse 3 O, 1 N  
553.

Hydroxylamino-bromdimeth-  
oxymethylendioxyphenyl-  
nylisoxazol 554.

— dimethoxymethylendioxy-  
phenylisoxazol 554.

— dimethoxyphenylisoxazol  
451.

— methoxyphenylisoxazol  
451.

— methylacetylisoxazol vgl.  
452.

— methylendioxyphenyl-  
isoxazol 553.

— methyloximinoacetyl-  
isoxazol vgl. 452.

— methyloximinobenzolazo-  
acetylisoxazol 452.

— oximinomethylisoxazol  
vgl. 452.

— oximinomethyloximino-  
acetylisoxazol vgl. 452.

— phenylbenzoylisoxazol  
vgl. 452.

Hyoscin 99, 102.

## I.

Imino-acetaminobenzthiazolin  
426.

— acetiminobisdimethyl-  
phenylthiodiazolidin 664.

— acetiminodinaphthylthio-  
diazolidin 664, 665.

— acetiminodiphenylthio-  
diazolidin 662.

— acetiminoditolythio-  
diazolidin 663.

— äthoxyphenyliminodithi-  
azolidin 509.

— äthylanilinodithiazol 535.

— anisoyloxidiazolin 703.

— benziminobisdimethyl-  
phenylthiodiazolidin 664.

— benziminodinaphthylthio-  
diazolidin 665.

— benziminodiphenylthio-  
diazolidin 662.

— benziminoditolythio-  
diazolidin 663, 664.

— benzisothiazolindioxyd  
171.

— benzoyloxidiazolin 682.

— benzthiazolinazonaphthyl-  
amin 456.

— carbomethoxyisobutyril-  
thiazolincarbonsäure-  
methylester 352.

— dihydrobenzooxazin 186.

— dihydrobenzothiazin 187.

— dimethylaminophenyl-  
iminodithiazolidin 510.

— dimethylphenylimino-  
dithiazolidin 509.

— dimethylthiodiazolin 630.

— dimethyltrithian 461.

— dithiocarboxyiminodiphe-  
nylthiodiazolidin 662.

— isothioureidocarboxyäthyl-  
thiazolin 353.

— isothioureidomethylthi-  
azolinessigsäure 353.

— methoxalythiazolinyliso-  
buttersäuremethylester  
352.

Iminomethyl-anilinodithiazol  
535.

— phenyloxidiazolin 627.

— phenylthiodiazolin 648.

— selenazolincarbonsäure  
339.

— thiazolincarbonsäure 336,  
338.

— thiazolincarbonsäureäthyl-  
ester 338.

— thiazolincarbonsäureamid  
337.

— thiazolynlessigsäure 340.

— thiodiazolin 626, 629.

Iminonaphthyliminodithi-  
azolidin 509.

- Iminonitrosimino-bisdime-  
 thyphenylthiodiazolidin  
 664.  
 — diphenylthiodiazolidin  
 662.  
 — ditolythiodiazolidin 663,  
 664.  
 Imino-oxdiazolincarbonsäure-  
 amid 718.  
 — oximinophenylisoxazolin  
 vgl. 270.  
 — oxymethyloxazolidin 290.  
 Iminophenyl-hydrazono-  
 dithiazolidin 510.  
 — hydrazonomethylisox-  
 azolin 256.  
 — iminodithiazolidin 508.  
 — oxdiazolin 646.  
 — oxdiazolinoxyd 646.  
 — thiodiazolin 647.  
 Iminotetrahydro-oxazin 142.  
 — selenazin 143.  
 — thiazin 142.  
 Iminothiazolin-carbonsäure  
 335.  
 — carbonsäureäthylester 335.  
 — carbonsäureamidoxim 333.  
 — carbonsäurenitril 333.  
 — dicarbonsäure 352.  
 — thiocarbonsäureamid 334.  
 — thiocarbonsäureimino-  
 methyläther 335.  
 Iminothiazolinylessigsäure  
 336.  
 — isobuttersäureäthylester  
 340.  
 — isobuttersäuremethylester  
 340.  
 — propionsäuremethylester  
 339.  
 Iminothiodiazolin 624.  
 Iminothion-diphenyltriazol-  
 idin 661.  
 — dithiazolidin 511.  
 — ditolyltriazolidin 663.  
 — naphthyloxidiazolidin 666.  
 — oxdiazolidinpropionsäure-  
 äthylester 667.  
 — thiodiazolidin 674.  
 Imino-thiotriazolin 781.  
 — tolyloxidiazolin 683.  
 — tolyliminodithiazolidin 509.  
 Immedialgelb G 376.  
 Indol-methoxyphenylisoxazol-  
 indigo 704.  
 — phenylisoxazolindigo 688.  
 Indophenin vgl. 756.  
 Indoxazen 39.  
 Isatogensäure vgl. 346.  
 Isatosaure (Bezeichnung) 264.  
 Isatosaureanhydrid 264.  
 Isazaurin 783.  
 Isocetoximcarbonsäureamid  
 5.  
 Isoamyl-aminomethylthiazol-  
 lin 147.  
 — cantharidinimid 259.  
 — dimethoxymethylendioxy-  
 dimethylaminoäthyl-  
 benzalpthalimidin 536.  
 — diphenylnaphthodihydro-  
 oxazin 91.  
 — furfuran 764.  
 Isoamylidenbenzamidoxim  
 574.  
 Isoamyl-oxybenzooxazin 110.  
 — thiothiazolidon 140.  
 Isoanisaldoximcarbonsäure-  
 amid 107.  
 Isobenzaldoxim vgl. 22.  
 Isobenzaldoxim-carbonsäure-  
 amid 26.  
 — essigsäure 27.  
 Isoberberal 505.  
 Isobutyl-aminobenzooxazin  
 190.  
 — benzthiazol 54.  
 — hydrokotarnin 474.  
 Isobutylidenbenzamidoxim  
 574.  
 Isobutyloxybenzooxazin 109.  
 Isobutylphenyl-naphtho-  
 dihydrooxazin 82.  
 — naphthoisoxazin 82.  
 — oxazolidin 35.  
 — oxdiazol 578.  
 — oxdiazolin 574.  
 — thiazothion 206.  
 Iso-butyraldin 462.  
 — butyrothialdin 462.  
 — chinophthalon 228.  
 — cinchonin 582.  
 — cinchonin 583, 585.  
 Isocinchonin-hydroxyäthylat  
 585, 587.  
 — hydroxymethylat 585, 587.  
 Iso-cuminaldoximcarbon-  
 säureamid 37.  
 — cusparin 507.  
 — cusparinhydroxymethylat  
 507.  
 — cyanursäure 254.  
 — dehydrothioxylin 378.  
 — fulminursäure 718.  
 — furfuraldoximcarbonsäure-  
 amid 463.  
 — furfuran 764.  
 — furin 764.  
 Isohexyl-anisalrhodanin 303.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — cinnamalrhodanin 278.  
 — dimethylaminobenzal-  
 rhodanin 434.  
 — nitrobenzalrhodanin 275,  
 276.  
 — piperonylidenrhodanin  
 642.  
 — rhodanin 243.  
 — salicylalrhodanin 301.  
 Iso-indolinomethylthiazolin  
 363.  
 — merochinen 586.  
 — mesitylnitrimin 163.  
 — methylbenzthiazol 743.  
 — naphthophenazononium  
 (Bezeichnung) 80.  
 — narkotin 551.  
 Isonarkotin-hydroxyäthylat  
 551.  
 — hydroxymethylat 551.  
 Isonitroso- s. a. Oximino-.  
 Isonitroso-campheräthyläther  
 vgl. 104.  
 — campheräthyläther vgl.  
 104, 167.  
 — isoxazononcarbonsäure-  
 äthylester 350.  
 — methylisoxazonon 254.  
 — phenylfurylpyrazolon 681.  
 — phenylisoxazonon 269.  
 — thiohydantoin 286.  
 — tolylisoxazonon 271.  
 Iso-önanthaldoximcarbon-  
 säureamid 11.  
 — persulfocyanursäure 511.  
 — phthalsäuresulfonid 342.  
 — pilocarpidin 632, 636.  
 — pilocarpin 636.  
 — pilocarpinhydroxy-  
 methylat 637.  
 — pilocarpininssäure 637.  
 — pilocarpinolacton 689.  
 — pilocarpinsäure vgl. 637.  
 — pilocarpoesäure vgl. 637.  
 — piperonaloximcarbon-  
 säureamid 540.  
 Isopropenylaminomethyl-  
 isoxazoly-buttersäure  
 340.  
 — buttersäure, Lactam 643.  
 — buttersäuremethylester  
 341.  
 Isopropenyldimethylamino-  
 methylisoxazolylbutter-  
 säure 437.  
 Isopropenyliminomethyl-  
 isoxazolinyl-buttersäure  
 340.  
 — buttersäure, Lactam 643.  
 — buttersäuremethylester  
 341.  
 Isopropenylmethyl-amino-  
 methylisoxazolylbutter-  
 säure 341.  
 — iminomethylisoxazolinyl-  
 buttersäure 341.  
 Isopropylbenzal- s. Cuminal-.  
 Isopropylbenzoxazolcarbon-  
 säureäthylester 323.  
 Isopropylbenzyl- s. a. Cumi-  
 nyl-.  
 Isopropyl-benzylpseudothio-  
 hydantoin 237.  
 — hydrokotarnin 473.

Isopropyl-nitroisobenz-  
aloxim 30.  
— oxybensooxazin 109.  
— phenacylfurazanoxyd,  
Oxim 654.  
— phenacylfuroxanoxim 654.  
— phenyloxidiazol 577.  
— phenyloxidiazolin 574.  
— phenylphenanthreno-  
oxazol 91.  
Isopseudocinchonin 582.  
Isosafrol-azoxim 781.  
— dioximsuperoxyd 761.  
Iso-salicylaloximcarbonsäureamid 105.  
— thiazol (Bezeichnung) 15.  
— thiohydantoin 233 Anm.,  
238.  
— toluylaloximcarbonsäure-  
amid 33.  
— valerthialdin 462.  
Isovaleryl-bisdimethylamino-  
phenethiazin 398.  
— leukomethylenblau 398.  
Isoxazol 14.  
Isoxazolin (Bezeichnung) 12.  
Isoxazon-aldehyddioxim  
256.  
— carbonsäureäthylester 331,  
332.  
— carbonsäurehydroxylamid  
331.  
— dicarbonsäure 330.  
— dicarbonsäurediäthylester  
330.  
Isoxazolylpropionsäure 317.  
Isoxime, Konstitution 1.  
Isozimtaloximcarbonsäure-  
amid 48.

## J.

Jaboridin 633.  
Jamaicin 497.  
Jod-äthyldeoxyberberin vgl.  
492.  
— äthylmercaptodiphenyl-  
thiodiazolin 607.  
— benzoessäuresulfid 175.  
— bisdimethylaminophenaz-  
thioniumhydroxyd 399.  
— isoamyldeoxyberberin  
vgl. 493.  
— methoxymethylendioxy-  
methylisochinolinium-  
hydroxyd 481.  
— methyldeoxyberberin vgl.  
492.  
— methylenblau 398.  
Jodmethylmercapto-diphenyl-  
thiodiazolin 606.  
— methoxyphenylthiazolidin  
141.  
— methylphenylthiodiazolin  
602.

Jodmethylmercapto-phenyl-  
thiazolidin 140.  
— phenylthiodiazolin 601.  
— phenyltolylthiodiazolin  
607.  
— tolylthiazolidin 140, 141.  
— tolylthiodiazolin 601.  
Jodmethyl-oxazolidonimid  
146.  
— thiazolcarbonsäure 317.  
— thiazolidonbutylimid 151.  
— thiazolidonimid 151.  
Jodoniumjodidibenzyliden-  
azin 812.  
Jod-oxymethylendioxy-  
methylisochinolinium-  
hydroxyd 481; Anhydrid  
481.  
— pilocarpin 636.  
— saccharin 175.  
— tarkonin 481; Anhydrid  
481.  
— tarkoninmethyläther 481.  
— tetramethylthionin 399.

## K.

Kaffolid (Bezeichnung) 786.  
Keto- s. Oxo-.  
Kodein vgl. 131.  
Kotargit 476.  
Kotarnaminsäure 474.  
Kotarnin 475.  
Kotarnin-äthylätherhydroxy-  
methylat 485.  
— cyanid 529.  
— isobutylätherhydroxy-  
methylat 485.  
— methylätherhydroxy-  
methylat 485.  
— peroxyd 485.  
— pseudocyanid 529.  
— sulfid 485.  
Kotarnsäuremethylimid 520.  
Kresotinsäurecarbonsäure-  
amid, Lactam 267.  
Kresoxymethylbenzoxazol  
110.  
Kresylblau 400.  
Kryptopin 522.  
Krystallose 170.

## L.

LAUTHsches Violet 391.  
— Weiß 390.  
Leucincarbonsäureanhydrid  
253.  
Leukazon 773.  
Leuko-galloyanin 439.  
— methylenblau 393.  
— prune 439.  
— thiocarmin 398.

Leuko-thionin 390.  
— thionol 130.  
Loiponsäureanhydrid, Acetyl-  
derivat 257.  
Lophophorin 472.

## M.

Meldolablu 383.  
Menthoncarbonsäureoxim,  
Anhydrid 167.  
Menthylidioxomethylloxazo-  
lidin 249.  
Mercapto-äthylaminothio-  
diazol 675.  
— äthylsaccharin 173.  
— äthylthiazolin 152.  
— allylaminothiodiazol 675.  
— aminoanthrachinonoxim,  
Anhydrid 430.  
— aminophenylmercapto-  
thiodiazol 694.  
— aminothiodiazol 674.  
— anilinothiodiazol 676.  
— anthrachinonoxim,  
Anhydrid 224.  
— arabinoxazolin 310.  
— benzooxazin 187.  
— benzothiazin 188.  
— benzoxazol 181.  
— benzoylmercaptothio-  
diazol 693.  
— benzthiazol 185.  
— benzylmercaptothiodiazol  
693.  
— dihydrothiazin 143.  
— dimethylphenylthio-  
diazolin 623.  
— dimethylthiazolin 153.  
— diphenylenoxazol 225.  
— diphenyloxazolin 221.  
— diphenylthiodiazolin 641.  
— galaktosazolin 313.  
— glucosazolin 313.  
— iminodiphenyltriazolin  
661.  
— iminoditolyltriazolin 663.  
— mannosazolin 313.  
— methoxyphenylthiodiazol-  
thion 679.  
Mercapto-methyl-äthylphenyl-  
thiodiazolin 623.  
— äthylthiazolin 153.  
— aminothiodiazol 675.  
— benzoxazol 194.  
— dihydrothiazin 152.  
— mercaptothiodiazol 693.  
— methoxyphenylthio-  
diazolin 623.  
— naphthylthiodiazolin 622.  
— phenylthiodiazolin 622.  
— thiazol 161.  
— thiazolcarbonsäure 339.  
— thiazolin 143, 152.

Mercaptomethyl-thiodiazol-  
 thion 678.  
 — tolylthiodiazolin 622.  
 Mercapto-naphthooxazol 215.  
 — naphthothiazol 215, 216.  
 — naphthylthiodiazolin 621.  
 — naphthylthiodiazolthion  
 679.  
 — oxymethyloxazolin 290.  
 — phenanthrenooxazol 225.  
 Mercaptophenyl-iminophenyl-  
 thiodiazolin 676.  
 — iminotolythiodiazolin 677.  
 — ordiazol 645.  
 — thiazol 206.  
 — thiodiazol 645.  
 — thiodiazolin 621.  
 — thiodiazolon 676.  
 — thiodiazolthion 678.  
 Mercapto-tetraoxybutyl-  
 oxazolin 313.  
 — thiazolin 140.  
 — thiodiazolthion vgl. 693.  
 — tolyloxidiazol 649.  
 — tolylthiodiazol 649.  
 — tolylthiodiazolin 621.  
 — tolylthiodiazolthion 678,  
 679.  
 — trimethylbenzoxazol 197.  
 — trimethyldihydrothiazin  
 154.  
 — trioxypropyloxazolin 310.  
 Merochinenlacton 165.  
 Mesityl- s. Trimethylphenyl-  
 Meta-fulminursäure 254.  
 — pilocarpin 635.  
 — thiazin (Bezeichnung) 15.  
 Methenylamino-kresol 47.  
 — naphthol 62.  
 — oxyphenanthren 80.  
 — phenol 42.  
 — thiokresol 47.  
 — thionaphthol 62.  
 — thiophenol 43.  
 Methenylbisindandion-oxim,  
 Anhydrid 283.  
 — trioxim, Anhydrid 284.  
 Methenylloxaminophen-  
 anthren 80.  
 Methoxy-acetaminodimethyl-  
 phenoxazon 423, 424.  
 — acetaminophenoxazon 422.  
 — acetoxyacetaminocetyl-  
 phenoxazin 422.  
 — acetoxyoxomethylbenzo-  
 oxazincarbonsäure 354.  
 Methoxyäthoxymethylen-  
 dioxy-dimethyltetra-  
 hydroisochinolinium-  
 hydroxyd 485.  
 — methyltetrahydroiso-  
 chinolin 485.  
 Methoxyallylphenoxymethyl-  
 benzoxazol 111.

Methoxyamino-dimethyl-  
 phenoxazon 423, 424.  
 — phenoxazon 422.  
 Methoxyanilino- s. Anisidino-  
 Methoxy-anthranil 108.  
 — azobenzonylhydroxyd  
 107.  
 Methoxybenzal- s. Anisal-  
 Methoxy-benzenylbenzamid-  
 oxim 613; s. a. 614.  
 — benzisothiazoldioxyd 107.  
 — benzisothiazolondioxyd  
 291.  
 — benzooxazin 109.  
 — benzophenoxazon 133.  
 Methoxybenzoyl- s. Anisoyl-  
 Methoxybisacetamino-phen-  
 azoniumhydroxyd 415.  
 — phenazthioniumhydroxyd  
 416.  
 Methoxy-brommethylthiazol-  
 lin 94.  
 — cantharidinimid 260.  
 — dimethylbenzoxazol 112.  
 — dimethylphenyloxidiazin-  
 hydroxymethylat 612.  
 — homopiperonylchinolin  
 483.  
 Methoxyhomopiperonylchino-  
 lin-hydroxyäthylat 484.  
 — hydroxymethylat 484.  
 Methoxy-isobutyloxymethyl-  
 lendioxydimethyltetra-  
 hydroisochinolinium-  
 hydroxyd 485.  
 — isoxazoldicarbonsäure 330.  
 — isoxazoldicarbonsäure-  
 diäthylester 331.  
 — isoxazolypropionsäure 328.  
 — methylaminoäthylpiperon-  
 al 475.  
 — methylbenzoxazol 110.  
 — methyldichloroxodihydro-  
 benzooxazin vgl. 189, 190.  
 Methoxymethylendioxy-  
 äthylmercaptodimethyl-  
 tetrahydroisochinoli-  
 niumhydroxyd 486.  
 — äthylmercaptomethyl-  
 tetrahydroisochinolin  
 485.  
 — carbostyryl 486.  
 — chinolon 486.  
 — dimethyltetrahydroiso-  
 chinolin 471.  
 — dimethyltetrahydroiso-  
 chinoliniumhydroxyd  
 470.  
 Methoxymethylendioxy-  
 methyl-acetonyltetra-  
 hydroisochinolin 519.  
 — acetyldimethoxyphthalidyl-  
 tetrahydroisochinolin  
 552.

Methoxymethylendioxy-  
 methyl-äthyltetrahydro-  
 isochinolin 472.  
 — benzyltetrahydroisochino-  
 lin 482.  
 — bisdioxybenzyltetrahydro-  
 isochinolin 503.  
 — bromdimethoxyphthalidyl-  
 tetrahydroisochinolin  
 551.  
 — carbostyryl 519.  
 — chinolon 519.  
 — diacetylmethyltetrahydro-  
 isochinolin 520.  
 — dihydroisochinolinium-  
 hydroxyd 475.  
 — dimethoxyphthalidyl-  
 tetrahydroisochinolin  
 547, 551.  
 — dioxyphenyltetrahydro-  
 isochinolin 495.  
 — hydrocarbostyryl 518.  
 — hydroisocarbostyryl 518.  
 — isobutyltetrahydroiso-  
 chinolin 474.  
 — isochinoliniumhydroxyd  
 477.  
 — isopropyltetrahydroiso-  
 chinolin 473.  
 — methoxyphenyltetrahydro-  
 isochinolin 487.  
 — naphthyltetrahydroiso-  
 chinolin 484.  
 — nitrodimethoxyphthalidyl-  
 tetrahydroisochinolin  
 551.  
 — nitrooxybenzyltetrahydro-  
 isochinolin 487.  
 — oxoacetylbutyltetrahydro-  
 isochinolin 521.  
 — oxoamyltetrahydroiso-  
 chinolin 519.  
 — oxybenzyltetrahydroiso-  
 chinolin 487.  
 — oxymethoxyphthalidyl-  
 tetrahydroisochinolin  
 550.  
 — phenacyltetrahydroiso-  
 chinolin 520.  
 — phenyltetrahydroiso-  
 chinolin 482.  
 — phthalidyltetrahydroiso-  
 chinolin 543.  
 — propyltetrahydroiso-  
 chinolin 473.  
 — tetrahydroisochinolin 470,  
 471.  
 Methoxymethylendioxy-  
 methyltetrahydroiso-  
 chinolin-carbonsäure-  
 amidhydroxymethylat  
 529.  
 — carbonsäurenitril 529.  
 — carbonsäurenitrilhydro-  
 oxymethylat 529.

- Methoxymethylendioxy-**  
 methyltetrahydroiso-  
 chinolinthiocarbonsäure-  
 amidhydroxymethylat  
 530.  
**Methoxymethylendioxy-**  
 methyltetrahydroiso-  
 chinolyl-acetessigsäure-  
 äthylester 533.  
 — benzoylessigsäureäthyl-  
 ester 533.  
 — malonsäureäthylester-  
 nitril 531.  
 — malonsäurediäthylester  
 531.  
 — phenylessigsäureäthyl-  
 ester 530.  
 — phenylessigsäurenitril 530.  
**Methoxymethylendioxy-oxo-**  
 methyltetrahydrochino-  
 lin 518.  
 — oxomethyltetrahydroiso-  
 chinolin 518.  
 — phthalsäuremethylimid  
 520.  
**Methoxymethyl-mercapto-**  
 diphenylthiodiazolin 617.  
 — mercaptophenyltolylthio-  
 diazolin 617.  
 — narkotiniumhydroxyd 550.  
 — phenylbenzoxazol 119.  
 — phenyloxidiazinhydroxy-  
 methylat 611.  
**Methoxy-oximinotoluidino-**  
 tolylisoxazolin 300.  
 — phenacylfurazanoxyd 702.  
 — phenacylfuroxan 702.  
 — phenoxymethylbenzoxazol  
 110.  
**Methoxyphenyl-anisalsald-**  
 oxim 106.  
 — benzisaldoxim 26.  
 — benzothiazin 118.  
 — benzoxazol 117.  
 — benzthiazol 118.  
 — benzylisoxazol 121.  
 — benzylisoxazolin 121.  
 — bisdimethylaminophenyl-  
 benzooxazin 421.  
 — dihydrooxazin 112.  
 — dihydrothiazin 112.  
 — dithionthiodiazolidin 679.  
 — furazanoxyd 608.  
 — furoxan 608.  
 — hydrokotarnin 487.  
 — iminomethoxyphenyl-  
 tetrahydrothiazin 143.  
 — indoxazin 116.  
 — isanisaldoxim 106.  
 — isobenzaldoxim 26.  
 — isopropylphenyloxazol 121.  
 — isoxazol 113.  
 — isoxazolidon 194.  
 — isoxazon 292.  
 — isoxazonoxim 451.  
**Methoxyphenyl-jodmethyl-**  
 mercaptothiazolidin 141.  
 — mercaptomethylthio-  
 diazolin 623.  
 — mercaptothiodiazolthion  
 679.  
 — methoxyphenylimino-  
 tetrahydrothiazin 143.  
 — oxazolin 111.  
 — ordiazolon 701.  
 — ordiazolpropionsäure 717.  
 — phenanthrenooxazol 124.  
 — styryloxazol 123.  
 — thiazolidon 139.  
 — thiazolidonanil 139.  
 — thiazolidonmethoxyanil  
 139.  
 — thiazolin 111.  
 — thionmethylthiodiazolidin  
 623.  
 — thiothiazolidon 141.  
**Methoxy-saccharin 291.**  
 — tolyliminooximotolyl-  
 isoxazolidin 300.  
 — tolylisoxazolidon 196.  
 — trimethylloxidiazinhydr-  
 oxymethylat 603.  
**Methylacetaminophenyl-benz-**  
 thiazol 377.  
 — ordiazol 728.  
 — ordiazolon 628.  
**Methyl-acetiminophenylthio-**  
 diazolin 648.  
 — acetisaldoxim 3.  
 — acetisooxim 3.  
 — acetonylfurazan 631; Deri-  
 vate 632.  
 — acetonyloxazolidin 154.  
 — acetonyloxidiazol 631; Deri-  
 vate 632.  
 — acetophenonisoxim 34.  
 — acetoxybenzyloxidiazol  
 611.  
 — acetoxyphenylbenzthiazol  
 119.  
 — acetoxyphenyloxidiazol  
 609.  
**Methylacetyl-benzophen-**  
 oxazim 384.  
 — isoxazol u. Derivate 166.  
 — isoxazonoxim 257.  
 — naphthodihydrooxazin 61.  
 — ordiazol 631.  
 — phenmorpholin 36.  
 — thiodiazol 631.  
**Methyl-äthoxymorpholin 93.**  
 — äthoxyphenylbenzthiazol  
 119.  
 — äthylbenzalpseudothio-  
 hydantoin 271.  
 — äthylenisothioharnstoff  
 137.  
**Methyläthyl-furazan 565.**  
 — furazanoxyd 565.  
 — furoxan 565.  
**Methyläthyl-isoxazon 162.**  
 — isoxazonacetimid 163.  
 — isoxazononimid 162.  
 — kaffolid 787.  
 — methylendioxytetrahydro-  
 isochinoliniumhydroxyd  
 464.  
 — morpholiniumhydroxyd 6.  
 — ordiazol 565.  
 — oxydimethylpyrazoleninyl-  
 acrylsäure, Lacton 644.  
 — phenyloxazolin 54.  
 — phenylpseudothiohydant-  
 toin 250.  
 — phenyltriazoloxyd vgl. 773.  
 — pseudothiohydantoin 238,  
 250.  
 — saccharin 193.  
 — thiazol 19.  
 — thiazolidonäthylimid 153.  
 — thiazolidonanil 153.  
 — thiazolin 14.  
 — thiothiazolidon 153.  
**Methylallyl-benzalpseudo-**  
 thiohydantoin 272.  
 — iminotetrazolin 626.  
 — pseudothiohydantoin 238.  
 — thiazolidonimid 149.  
**Methylamino-äthylpiperonal**  
 465.  
 — benzaldehyd, Anhydrid 41.  
 — benzaminophenylbenz-  
 thiazolsulfonsäure 449.  
 — benzooxazin 186.  
 — benzothiazin 188.  
 — brommethylthiazolin 150.  
 — dimethylaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd 393.  
 — diphenyloxazolin 220.  
 — diphenylthiazolin 221.  
 — mercaptophenylthio-  
 diazolthion 698.  
 — mercaptothiodiazol 675.  
 — methylphenthiazim 392.  
 — methylphenylpyrazolyl-  
 oxyessigsäure, Lactam  
 783.  
 — methylthiazol 159.  
 — methylthiazolin 146.  
 — methylthiodiazol 629.  
 — naphthylxyessigsäure,  
 Lactam 216.  
 — naphthylthiodiazolon 674.  
 — phentiazon 413.  
**Methylaminophenyl-benz-**  
 imidazoloxyd vgl. 729.  
 — benzoxazol 376.  
 — benzthiazol 375, 376.  
 — benzthiazolsulfonsäure  
 449.  
 — mercaptotolylthiodiazol-  
 thion 700.  
 — oxazol 368.  
 — ordiazol 728.  
 — ordiazolon 627.

- Methylaminophenyl-thiazol 204.  
 — thiodiazol 647.  
 — thiodiazolon 670.  
 Methylamino-thiazol 155.  
 — thiazolin 137.  
 — thiodiazol 625.  
 — thiodiazolthion 675.  
 — thiotriazol 782.  
 Methylanhalonin 472.  
 Methylanilino-benzoxazol 365.  
 — brommethylthiazolin 363.  
 — formylpseudothiohydantoin 237.  
 — iminodithiazol 535.  
 — methyloxazolin 362.  
 — methylthiazolin 362.  
 — methylthiazolon 426.  
 — phenyliminothiodiazolin 669.  
 — pyrrylendibenzoessäureanhydrid 283.  
 — thiazolin 361.  
 — thiazolon 425.  
 Methyl-anisalrhodanin 303.  
 — anisoealdoxim 105.  
 — anthranil 45.  
 — anthranildichlorid 45.  
 — antipyrilmorpholiniumhydroxyd 8.  
 — benzalisoxazon 213.  
 — benzaloxazon 213.  
 — benzalrhodanin 272.  
 — benzaminophenyloxidiazolon 628.  
 — benzfurazan 570.  
 — benzfurazanoxyd vgl. 740.  
 — benzfuroxan vgl. 740.  
 — benzisoealdoxim 22.  
 — benzisothiazoloncarbonssäuredioxyd 345.  
 — benzisothiazolondioxyd 192.  
 — benzisoxazol 45.  
 — benzisoxazon 176.  
 Methylbenzo-oxazin 48, 49.  
 — oxidiazol 570.  
 — oxidiazoloxoyd vgl. 740.  
 — phenthiazin 81.  
 — selenodiazol 571.  
 — thiazin 49.  
 — thiazincarbonssäureäthylester 322.  
 — thiodiazindioxyd 571.  
 — thiodiazol 570.  
 — thiodiazolhydroxymethylat 570.  
 Methyl-benzoxazol 46, 47.  
 — benzoxazolcarbonssäure 322.  
 — benzoxazolcarbonssäureäthylester 322.  
 — benzoxazolinyllessigsäureäthylester 319.  
 Methyl-benzoxazoliumhydroxyd 42.  
 — benzoxazon 178, 193.  
 Methylbenzoxazon-anil 193.  
 — carbonssäuremethylester 343.  
 — sulfonsäure 359.  
 Methylbenzoxazolthion 182, 194.  
 Methylbenzoyl- s. a. Toluyl.  
 Methylbenzoyl-isoxazol 213.  
 — mercaptothiodiazolthion 694.  
 — naphthodihydrooxazin 61.  
 — oxidiazol 651.  
 — phenmorpholin 36.  
 — thiodiazol 652.  
 — thiodiazolsemicarbazon 652.  
 Methyl-benzthiazol 46, 47.  
 — benzthiazoliumhydroxyd 43.  
 Methylbenzthiazolon-imid 184, 193.  
 — nitrosimid 184.  
 — tolylimid 193, 194.  
 Methylbenzthiazolthion 185.  
 Methylbenzyl- s. a. Toluylbenzyl-  
 Methylbenzyl-furylpyrimidon 657.  
 — isoxazon 211.  
 — ketoximcarbonssäure, Anhydrid 210.  
 — oxazolin 53.  
 — oxidiazol 576.  
 — thiazolidonimid 149.  
 — thiazolonbenzylimid 161.  
 — tolamidin 595.  
 Methylberberin 502.  
 Methylbisdimethylamino-phenthiazinbischydroxymethylat 395.  
 — phenylbenzooxazin 407.  
 Methylbismethylendioxy-naphthoisochinoliniumhydroxyd 555—556.  
 — oxodesdihydroberberin 558.  
 — styrylpyridin 556.  
 Methyl-bisoxidiazolobenzol 801.  
 — bisphenyliminothiodiazolidin 669.  
 — bromäthoxymethylendioxyisochinoliniumhydroxyd 481.  
 — brombenzthiazolonimid 185.  
 Methylbromdimethoxymethylendioxyphenyl-furazanoxoyd 766.  
 — furoxan 766.  
 Methylbromdimethoxyphenyl-furazanoxyd 618.  
 — furoxan 618.  
 Methylbromlapazin 599.  
 Methylbrommethoxymethylendioxy-äthyltetrahydroisochinolin 473.  
 — dihydroisochinoliniumhydroxyd 477.  
 — isochinoliniumhydroxyd 480.  
 — oxotetrahydroisochinolin 518.  
 — tetrahydroisochinolin 471.  
 Methylbrommethoxyphenyl-furazan 610.  
 — furazanoxyd 610.  
 — furoxan 610.  
 Methylbrommethylendioxyphenyl-furazan 762.  
 — furazanoxyd 762.  
 — furoxan 762.  
 Methylbrom-methylthiazolidonimid 151.  
 — oxoäthyltetrahydrofurylbrommethylhydantoin 689.  
 — oxymethylendioxyisochinoliniumhydroxyd 478.  
 — phenylthiazolin 51.  
 — tarkoninsäure 480.  
 Methyl-camphanmorpholin 20.  
 — camphanolon, Oximäthylat 22.  
 — camphenmorpholin 22.  
 — campherimidsulfonsäure, Sultam 22.  
 — camphersulfamid, Anhydrid 22.  
 — cantharidinimid 259.  
 — carbonylsalicylamid 262.  
 — carboxyaminoindolcarbonssäureanhydrid 683.  
 — carboxybenzoylpyrrol 219.  
 — carboxybenzylisoxazon 347.  
 — carboxyphenyloxidiazol 710.  
 — chinolinoxidiazol vgl. 777.  
 — chinolyloxidiazol 777.  
 Methylchinoxalino-isocumarin 659.  
 — phenoxazin 778.  
 — phenoxazinhydroxyphenylat 779.  
 Methyl-chinoxalonicarbonssäuremethylanilidoxyd vgl. 720.  
 — chlormethoxyphenylfurazan 610.  
 — cinnamalisoxazon 217.  
 — cinnamalrhodanin 278.  
 — cumaronindolindigo 283.  
 — cumaronochinoxalin 597.  
 — cumazonsäure 323.  
 — cuminisoealdoxim 37.  
 — cyanthiazolonaacetimid 337.

- Methyl-desoxybenzoinoxim-carbonsäure, Anhydrid** 224.  
 — desoxyberberin 492.  
 — diäthoxyphenylisoxazol 126.  
 — diaminophenthiazin 392.  
 — dibenzophenoxazin 89, 90.  
 — dibenzophenthiazin 86.  
 — difurazanobenzol 801.  
 — difurylchinoxalin 745.  
 — difuryltriazin 790.  
 — diglykolsäureimid 251.  
**Methyldihydro-berberin** 492.  
 — dithiazin 460.  
 — naphthooxazin vgl. Methyl-naphthodihydrooxazin.  
 — oxazin 13.  
 — thiazin 13.  
**Methyldimethoxymethylen-dioxy-berbiniumhydroxyd** 489, 490.  
 — naphthoisochinoliniumhydroxyd 493.  
 — oxodesdihydroberbin 521, 522.  
 — phenylfurazan 765.  
 — phenylfurazanoxyd 765.  
 — phenylfuroxan 765.  
 — phenyloxidiazol 765.  
**Methyldimethoxyphenyl-furazan** 617.  
 — furazanoxyd 618.  
 — furoxan 618.  
**Methyldimethylamino-benzal-rhodanin** 433.  
 — phenylbenzthiazol 377.  
 — phenyliminooximinoläthylisoxazonoxim 287.  
**Methyldimethylphenyloxidiazol** 577.  
**Methyldinitro-benzthiazolonimid** 185.  
 — phenthiazinhydroxyäthoxyphenylat 68.  
 — phenthiazinoxyd 68.  
 — phenyloxidiazolon 627.  
**Methyl-dioximinoäthylisoxazonoxim** 287.  
 — dioxothiazolidin 238.  
 — dioxymethylendioxytetrahydroisochinolin 474.  
 — dioxypheinoxazimcarbon-säuremethylbetain 438.  
**Methyldiphenyl-benzooxazin** 85.  
 — dihydronaphthooxazin vgl. Methyldiphenylnaphthodihydrooxazin.  
 — endothiotriazin 774.  
 — naphthodihydrooxazin 91.  
 — oxazol 79.  
 — oxidiazolidon 639.  
 — thiazol 79.  
**Methyldiphenyl-triazoloxyd** vgl. 777.  
 — triazolylloxidiazol 805.  
**Methyldithionthiodiazolidin** 678.  
**Methylen-aminomethylthio-formaldin** 460.  
 — azur 394 Anm.  
 — benzthiazolin 47.  
 — bisdimethylisoxazol 741.  
 — bihydrokotalmin 768.  
 — bismethoxymethylendioxy-methyltetrahydroisochinolin 768.  
 — bismethylisoxazon 754.  
 — bismethylmethoxymethylendioxytetrahydroisochinolin 768.  
 — bisphenyloxidiazolon 803.  
**Methylenblau** 393.  
**Methylenblau B** 395.  
 — BG 395.  
**Methylencinchoninsäure** 212.  
**Methylendioxy-acetoxychinaldin** 482.  
 — acetoxymethylchinolin 482.  
 — äthylstilbazol 467.  
 — anthranil 540.  
**Methylendioxybenzal-** s. Piperonyliden-  
**Methylendioxybenzisoxazol** 540.  
**Methylendioxybenzyl-** s. Piperonyl-  
**Methylendioxy-chinaldin** 466.  
 — dibenzophenazin 749.  
**Methylendioxydimethoxy-acetylbenzaltetrahydroisochinolin** vgl. 524.  
 — butyrylbenzaltetrahydroisochinolin vgl. 524.  
 — formylbenzaltetrahydroisochinolin 496.  
 — propionylbenzaltetrahydroisochinolin vgl. 524.  
**Methylendioxy-dimethylstilbazol** 467.  
 — dimethyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 464.  
 — dioxindolin 516.  
 — dioxisoindolin 516.  
 — hydrocarbostyryl 503.  
 — hydroisocarbostyryl 503.  
 — indophenin 516.  
 — isatin 516.  
 — isochinolin 466.  
**Methylendioxymethyl-acetonyltetrahydroisochinolin** 505.  
 — äthyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 464.  
 — chinolin 466.  
**Methylendioxymethyl-dihydroisochinoliniumhydroxyd** 465.  
 — dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 544.  
**Methylendioxymethylendioxy-methylaminonaphthylbenzaldehyd** 555 bis 556.  
**Methylendioxymethyl-phenacyltetrahydroisochinolin** 507.  
 — stilbazol 467.  
 — tetrahydroisochinolin 464.  
**Methylendioxymethyltetrahydroisochinoly-malon-säurediäthylester** 528.  
 — phenlessigsäureäthylester 527.  
**Methylendioxyoxo-acetyl-tetrahydroisochinolin** 504.  
 — äthyltetrahydroisochinolin 504.  
 — dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 504, 505.  
 — methyltetrahydroisochinolin 504.  
 — phenyltetrahydroisochinolin 504.  
 — tetrahydrochinolin 503.  
 — tetrahydroisochinolin 503.  
**Methylendioxy-phenanthrenochinoxalin** 749.  
 — phenanthrophenazin 749.  
**Methylendioxyphenyl-äthylpyridyläthylen** 467.  
 — benzochinolin 469.  
 — benzochinolin-carbonsäure 528.  
 — benzocinchoninsäure 528.  
 — benzotriazin 790.  
 — benzylisoxazolin vgl. 540.  
 — bisäthylmethylindolylmethan 749.  
 — bismethyläthylindolylmethan 749.  
 — bismethylindolylmethan 749.  
 — bisoxomethylphenylpyrazolylmethan 804.  
 — bisphenyloxomethylpyrazolylmethan 804.  
 — chinolyläthylen 468.  
 — dicyanglutaconsäureimid 532.  
 — dimethylpyridyläthylen 467.  
 — isoxazonoxim 553.  
 — methylchinolyläthylen 468.  
 — methylpyridyläthylen 467.  
 — phenylpyridyläthylen 468.  
 — piperidyläthan 464.



- Methylendioxyphenyl-piperon-**  
 nylbenzimidazol 743.  
 — pyrazolincarbonsäureamid  
 742.  
 — pyridyläthylen 467.  
 — stilbazol 468.  
**Methylendioxy-phthalsäure-**  
 imid 516.  
 — phthalsäuremethylimid  
 516.  
 — stilbazol 467.  
 — stilbazoldibromid 466.  
 — stilbazolin 464.  
 — styrylchinolin 468.  
**Methylen-disaccharin** 173.  
 — grün 399.  
 — hippursäure 142.  
 — nitrohippursäure 142.  
 — rot vgl. 503.  
 — violett 414.  
**Methyl-formothialdin** 460.  
 — formylphenylnitromethyl-  
 isobenzaldoxim 33.  
 — furazancarbonsäure 707.  
 — furazancarbonsäureamid  
 707.  
 — furazancarbonsäureoxyd  
 707.  
 — furfuran 764.  
 — furfurisaldoxim 463.  
 — furfurylidenbarbitursäure  
 690.  
 — furfurylidenisoxazolon 503.  
 — furoxancarbonsäure 707.  
 — furoxancarbonsäureäthyl-  
 ester 707.  
 — furylfurfurylbenzimidazol  
 579.  
 — furylpyrimidon 650.  
 — homopiperonylchinolon  
 507.  
 — hydrastallylimid 537.  
 — hydrasteinoxim, Anhydrid  
 552.  
 — hydrasteinphenylhydr-  
 azon, Anhydrid 759.  
 — hydrastimid 536.  
 — hydrastimidhydroxy-  
 methylat 536.  
 — hydrastisoamylimid 536.  
 — hydrazinophenylloxidazo-  
 lon 628.  
 — hydrokotarnin 471.  
 — hydrokotarninhydroxy-  
 methylat 471.  
 — hydrokotarninoxid 471.  
 — hydroxymercurimethyl-  
 dihydrooxazin 468.  
 — hyosciniumhydroxyd 103.  
**Methylimino-dihydrobenzo-**  
 oxazin 186.  
 — dihydrobenzothiazin 188.  
 — dimethylthiodiazolin 630.  
 — methylthiodiazolin 626,  
 629.  
**Methylimino-phenylthio-**  
 diazolin 647, 648.  
 — thiodiazolin 625, 626.  
 — thionmethyldithiazolidin  
 512.  
 — thionthiodiazolidin 675.  
 — thiotriazolin 782.  
**Methyl-indoldicarbonsäure-**  
 anhydrid 277.  
 — isatosäure 267.  
 — isatosäureanhydrid 265,  
 267.  
 — isoacetaldoxim 3.  
 — isoacetoxim 3.  
 — isoanisaldoxim 105.  
 — isobenzaldoxim 22.  
 — isochinophthalon 229.  
 — isocinchonicin 582, 583.  
 — isocuminaldoxim 37.  
 — isofurfuraldoxim 463.  
 — isohexylisoxazol 20.  
 — isoönanthaldoxim 11.  
**Methylisopropyliden-isoxa-**  
 zolon 167.  
 — tetrahydrophenmorpholin  
 22.  
**Methylisopropylphenacyl-**  
 furazanoxyd, Oxim 654.  
 — furoxanoxim 654.  
**Methylisopropylphenoxy- s.**  
 Carvacroxy-, Thymoxy-  
**Methylisopseudocinchonicin**  
 582, 583.  
 — isosalicylaldoxim 104.  
 — isothiophenaldoxim 463.  
 — isoxazol 16.  
 — isoxazolcarbon säure 315.  
**Methylisoxazolcarbon säure-**  
 amid 315, 316.  
 — anilid 315, 316.  
 — methylester 315, 316.  
**Methyl-isoxazoldicarbon säure**  
 327.  
 — isoxazoldicarbon säure-  
 diäthylester 327.  
 — isoxazolin 12.  
 — isoxazolon 157.  
 — isoxazolacetimid 158.  
 — isoxazolencarbon säure-  
 äthylester 332, 336.  
 — isoxazonimid 157.  
 — jodmethoxymethylendi-  
 oxyisochinoliniumhydr-  
 oxyd 481.  
 — jodoxymethylendioxyiso-  
 chinoliniumhydroxyd  
 481.  
 — lapazin 599.  
 — leukothionin 392.  
**Methylmercapto-benzothiazin**  
 189.  
 — benzthiazol 109.  
 — diphenylthiodiazolin 604.  
 — endothiodiphenyltriazolin  
 780.  
**Methylmercapto-methylnaph-**  
 thylthiodiazolin 601.  
 — methylthiazolin 94.  
 — methylthiodiazolthion 694.  
 — methyltolylthiodiazolin  
 601.  
 — naphthothiazol vgl. 115.  
 — naphthylthiodiazolthion  
 701.  
**Methylmercaptophenyl-imino-**  
 phenylthiodiazolin 692.  
 — iminotolylthiodiazolin 693.  
 — oxdiazolon 690.  
 — thiodiazolin 600.  
 — thiodiazolon 692.  
 — thiodiazolthion 695.  
 — tolylthiodiazolin 605.  
**Methylmercapto-thiazolin** 94.  
 — thiodiazolthion 678, 693.  
 — tolyliminophenylthio-  
 diazolin 692.  
 — tolylthiodiazolon 692.  
 — tolylthiodiazolthion 699.  
 — trimethyldihydrothiazin  
 95.  
**Methylmethoxy-äthoxy-**  
 methylendioxytetra-  
 hydroisochinolin 485.  
 — benzaloxazon 293.  
**Methylmethoxymethylendi-**  
 oxy- s. a. Methoxy-  
 methylendioxy-methyl-  
**Methylmethoxymethylendi-**  
 oxy-äthylmercaptotetra-  
 hydroisochinolin 485.  
 — oxotetrahydrochinolin 518.  
 — oxotetrahydroisochinolin  
 518.  
 — phenylfurozanoxyd 765.  
 — phenylfurozan 765.  
 — phenyltetrahydroiso-  
 chinolin 482.  
**Methylmethoxyphenyl-fur-**  
 azan 609.  
 — furazanoxyd 610.  
 — furozan 610.  
 — oxazolin 113.  
 — ordiazol 609.  
 — ordiazolin 607.  
**Methylmethylaminophen-**  
 thiazin 392.  
**Methylmethylendioxy-ace-**  
 tonyltetrahydroiso-  
 chinolin 505.  
 — dihydroisochinolinium-  
 hydroxyd 465.  
 — dimethoxyphthalidyl-  
 tetrahydroisochinolin 544.  
 — oxotetrahydroisochinolin  
 504.  
 — phenacyltetrahydroiso-  
 chinolin 507.  
 — phenylfurozan 761.  
 — phenylfurozanoxyd 761.  
 — phenylfurozan 761.

- Methylmethylenedioxy-phenyl-**  
 — oxiazol 761.  
 — phenylthiazolidonanil 540.  
 — styrylochinolin 468.  
 — tetrahydroisochinolin 464.  
**Methylmethylenedioxytetra-**  
 — hydroisochinolinyl-malon-  
 säurediäthylester 528.  
 — phenylessigsäureäthylester  
 527.  
**Methylmethylimino-thiodi-**  
 — azolin 626.  
 — thiondithiazolidin 512.  
**Methylmethylmercapto-**  
 — acetylisoharnstoff 234.  
 — thiodiazolthion 694.  
**Methyl-methylpentenyl-**  
 — isoxazol 20.  
 — methylphenyltriazolyl-  
 — oxiazol 805.  
 — morpholin 6.  
 — morpholin 143.  
 — naphthalanmorpholin 54.  
**Methylnaphtho-dihydro-**  
 — oxazin 60, 61.  
 — dihydrooxazincarbon-  
 säureanilid 61.  
 — dihydrooxazinhydroxy-  
 methylat 61.  
 — imidazoloxyd vgl. 579.  
 — morpholin 61.  
 — morpholin 216.  
 — oxazol 69.  
 — thiazol 68, 69.  
**Methylnaphthsultam** 60.  
**Methylnaphthyl-oxazolin** 70,  
 71.  
 — oxiazol 580.  
 — oxiazolin 580.  
 — oxiazolon 627.  
 — oxiazolthion 629.  
 — thiazolin 71.  
**Methylnarkotimid** 538.  
**Methylnitro-benzalisoxazol**  
 213.  
 — benzalrhodanin 274, 276.  
 — dimethoxymethylen-  
 dioxyphenylfuranoxyd  
 766.  
 — dimethoxymethylen-  
 dioxyphenylfuran 766.  
 — dimethoxyphenylfuran-  
 oxyd 618.  
 — dimethoxyphenylfuroxan  
 618.  
 — isobenzaldoxim 28, 29, 31.  
 — methoxyphenylfuran  
 611.  
 — methoxyphenylfuran-  
 oxyd 611.  
 — methoxyphenylfuroxan  
 611.  
 — methylenedioxyphenyl-  
 furazan 762.
- Methylnitro-methylenedioxy-**  
 — phenylfuranoxyd 762.  
 — methylenedioxyphenyl-  
 furoxan 762.  
 — phenyloxazol 58.  
 — phenyloxazolin 51.  
 — phenyloxiazol 575, 576.  
 — phenyloxiazolin 572.  
 — phenyloxiazolon 627.  
 — saccharin 175.  
**Methyl-nitrosaminophenyl-**  
 — mercaptotolylthiodi-  
 — azolthion 700.  
 — nitrosiminothiazolin 156.  
 — norisonarkotin 550.  
 — önanthisoaldoxim 11.  
 — oxazolcarbonsäure 316.  
 — oxazolidin 3, 9.  
**Methyloxazolidin-äthoxy-**  
 — anil 145.  
 — anil 144.  
 — dimethylanil 144.  
 — imid 144.  
 — methoxyanil 144.  
 — tolylimid 144.  
**Methyl-oxazolidylessigsäure-**  
 — äthylester 315.  
 — oxazolin 13.  
 — oxdiazolcarbonsäure 707.  
 — oxdiazolcarbonsäure-  
 äthylester 706.  
 — oxdiazolylbenzolato-  
 naphthylamin 733.  
 — oxidonortropanol 96, 99.  
**Methyloximino-acetyl-**  
 — isoxazonoxim 286.  
 — äthylisoxazonoxim 257.  
 — benzolazoacetylisoxazon-  
 oxim 452.  
 — phenyläthylisoxazon 276.  
 — phenylhydrazonoäthyl-  
 isoxazonoxim 287.  
 — pseudothiohydantoin 286.  
**Methyloxyäthyltetrahydro-**  
 — furyl-methylenhydantoin  
 689.  
 — methylimidazol 633, 636.  
**Methyl-oxomethylimino-**  
 — dithiazolidin 510.  
 — oxophenyliminothio-  
 diazolidin 668.  
 — oxyäthylisopropyliden-  
 tetrahydrophenmor-  
 pholin 22.  
 — oxyäthylthiazol 96.  
 — oxyanilinophenylbenz-  
 thiazol 377.  
 — oxybenzyloxiazol 611.  
**Methyloxybismethylenedioxy-**  
 — dihydronaphthoiso-  
 chinolin 555—556.  
 — hexahydronaphthoiso-  
 chinolin 556.  
**Methyloxychinolonoxyd**  
 vgl. 702.
- Methyloxydihydro-acridyl-**  
 — benzoessäure, Lacton 230.  
 — chinolincarbonsäure,  
 Lacton 212.  
**Methyloxydimethoxyme-**  
 — thylenedioxy-dihydro-  
 naphthoisochinolin 493.  
 — hexahydronaphthoiso-  
 chinolin 496.  
**Methyloxyisobenzaldoxim**  
 105; s. a. 104.  
**Methyloxy-methoxymethylen-**  
 — dioxy-dihydroisochinolin  
 477.  
 — tetrahydroisochinolin 475.  
**Methyloxy-methylenedioxy-**  
 — dihydroisochinolinium-  
 hydroxyd 474.  
 — isochinoliniumhydroxyd  
 477.  
 — tetrahydroisochinolin 465.  
**Methyloxy-methylphenyl-**  
 — oxiazol 611, 612.  
 — oxoäthyltetrahydrofuryl-  
 methylhydantoin 689.  
 — oxindolooxazin 702.  
 — phenylbenzthiazol 119.  
 — phenyloxazolin 112.  
 — phenyloxiazol 609.  
**Methylpentenylisoxazol** 20.  
**Methylphenacyl-furazan** 654;  
 s. a. 870.  
 — furazanoxyd, Oxim und  
 Oximacetat 653.  
 — furoxanoxim 653.  
 — furoxanoximacetat 653.  
 — oxdiazol 654; s. a. 870.  
**Methyl-phenanthrenooxazol**  
 81.  
 — phenmorpholin 34, 36.  
**Methylphenmorpholin-carbon-**  
 — säureamid 36.  
 — carbonsäureanilid 36.  
 — thiocarbonsäureamid 36.  
 — thiocarbonsäureanilid 36.  
**Methyl-phenmorpholin** 191,  
 195.  
 — phenoxazin 70.  
 — phenoxazinchinon 278.  
 — phenthiazin 65.  
 — phenthiazindioxyd 65.  
**Methylphenyl-acetyloxiazol-**  
 — lin 573.  
 — äthylenisothioharnstoff  
 361.  
 — aminophenylbenzoxazol  
 386.  
 — benzoheptoxiazin 594.  
 — benzoxazol 75.  
 — benzoyloxazolidin 37.  
 — benzyloxiazolin 573.  
 — benzthiazol 76.  
 — biazolin 561.  
 — carboxybenzylisoxazol 326.  
 — dihydrooxazin 52.

- Methyl-phenyldihydro-  
 thiaziniumhydroxyd 50.  
 — phenylenisothioharnstoff  
 184.  
 Methylphenyl-furazanoxyd  
 576.  
 — furfurylidenpyrazolon 650.  
 — furoxan 576.  
 — furylpyrazolin 567.  
 — hydrazonoäthylisoxazon-  
 oxim 257.  
 — iminoximinooäthylisox-  
 azolonoxim 287.  
 — iminothiodiazolin 626.  
 — isopropylphenyltriazoly-  
 ordiazol 806.  
 — isoxazol 57.  
 — isoxazolazobenzolazoacet-  
 essigsäureäthylester 454.  
 — isoxazolcarbonsäure 324.  
 — isoxazon 202.  
 — isoxazonimid 210.  
 — mercaptoendoxytriazolin  
 vgl. 779.  
 Methylphenylmethoxyphenyl-  
 ordiazolidon 701.  
 — triazolyloxidiazol 807.  
 Methylphenylmethylenedioxy-  
 phenyl-cyanpyridin 528.  
 — nicotinsäurenitril 528.  
 — pyridincarbonsäurenitril  
 528.  
 Methylphenylmethyl-mer-  
 captoendoxytriazolin 780.  
 — ordiazolyltriazol 805.  
 — triazolyloxidiazol 805.  
 Methylphenylnitrophenyl-  
 ordiazolidon 640.  
 — phthalidylpyrazol 659.  
 Methylphenyl-oxazol 57, 58.  
 — oxazolidin 35, 37.  
 — oxazolin 51.  
 — oxazon 210.  
 — ordiazol 575.  
 — ordiazolin 561, 572.  
 — ordiazolon 626.  
 — ordiazolonanil 627.  
 — ordiazolonimid 627.  
 — ordiazolthion 628.  
 — oxyphenylpyrazolcarbon-  
 säure, Lacton 655.  
 — phenylenisoharnstoff 365.  
 — phenyloxidiazolyltriazol  
 805.  
 — piperonylidenpyrazolon  
 753.  
 — pseudothiohydantoin 250.  
 — pyrazolofurazan 794.  
 — pyrazolonazobenzolazo-  
 methylphenylisoxazol  
 454.  
 — rhodanin 251.  
 — selenazol 58.  
 — selenazolcarbonsäure 324.  
 Methylphenyl-styryltriazoly-  
 ordiazol 806.  
 — taurocarbaminsäure, An-  
 hydrid 147.  
 — thiazol 58.  
 — thiazolcarbonsäure 324.  
 — thiazolin 51.  
 — thiazolonanil 161.  
 — thiazolonimid 204.  
 — thiodiazolidonanil 622.  
 — thiodiazolonacetimid 648.  
 — thiodiazolonimid 648.  
 — thiuret 535.  
 — triazolyoxd vgl. 772.  
 Methylphthalidyliden-isox-  
 azolon 516.  
 — methylchinolin 229.  
 — pyrrolenin 218, 219.  
 Methyl-phthalsäuresulfimid  
 342.  
 — phthalyltartrimid 517.  
 Methylpiperonyliden-  
 diacetonalamin 474.  
 — indolenin 468.  
 — isoxazon 541.  
 — rhodanin 542.  
 Methyl-propylisoxazol 19.  
 — pseudoselenohydantoin  
 251.  
 — pseudothiohydantoin 235,  
 250.  
 — pyrazoisocumarazon 655.  
 — pyriculin 17.  
 — pyridylisoxazol 576.  
 — pyridyloxidiazol 774.  
 — pyrrolenphthalid 218, 219.  
 — rhodanin 243, 251.  
 — rhodaninessigsäure 251.  
 — rhodaninsäure 251.  
 — rhodim 158.  
 — saccharin 107, 171, 192.  
 — saccharincarbonsäure 342,  
 345.  
 — salicylalisoaxazon 293.  
 — salicylisoalldoxim 104.  
 — scopolaminiumhydroxyd  
 103.  
 — scopolin 99.  
 — scopoliniumhydroxyd 99.  
 — selenazolidonimid 152.  
 — selenazolin 13.  
 — selenazonimid 161.  
 — styryloxazolin 59.  
 — styryloxidiazol 578.  
 — tarkoninsäure 478.  
 — tetrahydroberberin 491.  
 — tetrahydroberberinium-  
 hydroxyd 490.  
 — thialdin 462.  
 — thiazol 16.  
 — thiazolcarbonsäure 316.  
 — thiazoldicarbonsäure 327.  
 Methylthiazolidon-äthylimid  
 147.  
 — allylimid 147.  
 Methylthiazolidon-anil 147.  
 — azin 149.  
 — benzylimid 148.  
 — imid 137, 146.  
 — isoamylimid 147.  
 — methylimid 146.  
 — naphthylhydrazon 148.  
 — naphthylimid 148.  
 — phenylhydrazon 148.  
 — propylimid 147.  
 — tolylhydrazon 148.  
 — tolylimid 147, 148.  
 Methyl-thiazolin 13.  
 — thiazolon 158.  
 Methylthiazolon-acetimid 159.  
 — allylimid 159.  
 — anil 159.  
 — carbonsäure 337.  
 — carbonsäureäthylester 338.  
 — hydrazon 156.  
 — imid 155, 158, 159, 162.  
 — imidthiocarbonsäureanilid  
 160.  
 — imidthiocarbonsäure-  
 benzylesteranil 160.  
 — imidthiocarbonsäure-  
 methylanilid 160.  
 — methylimid 156, 159.  
 — tolylimid 159.  
 Methyl-thiazolthion 161.  
 — thiazolthioncarbon säure  
 339.  
 — thiazolylessigsäure 317.  
 — thienylformaldehydisoxim  
 463.  
 Methylthio- s. a. Methyl-  
 mercapto-  
 Methylthio-carbaminsäure-  
 azid 782 Anm.  
 — diazol 564.  
 — diazolcarbonsäure 706.  
 Methylthiodiazolon-allylimid  
 626, 629.  
 — anil 626, 630.  
 — imid 626, 629.  
 — methylimid 626, 629.  
 Methyl-thiodiazolthionsulfon-  
 säure 725.  
 — thioformaldin 460.  
 — thiondihydrobenzothiazin  
 189.  
 — thionolin 413.  
 — thiophenisoalldoxim 463.  
 — thiophenmorpholon 195.  
 — thiothiazolidon 143, 152.  
 — thioureidophenyloxdi-  
 azolon 628.  
 — thiuret 509.  
 — tolubenzylthiazolin 54.  
 — toluidinomethylthiazolin  
 362.  
 — tolylisoaxazonimid 211.  
 — tolyloxazolin 53.  
 — tolyloxidiazol 576.  
 — tolyloxidiazolin 573.

**Methyl-tolylpseudothiohydantoin** 256.  
 — **tolylthiazolin** 53.  
 — **trichloroxyäthylloxidiazol** 602.  
 — **triphenazinnoxazin** 778.  
 — **triphendioxazin** 747.  
 — **triphenoxazinphenylazoniumhydroxyd** 779.  
 — **ureidophenylloxidiazolon** 623.  
 — **vanillalisoxazonol** 304.  
 — **vanillalrhodanin** 310.  
 — **xylylthiazolin** 54.  
**Metoxazin** (Bezeichnung) 15.  
**Modernviolett** 442.  
**Modernviolett N** 439.  
**Monoamine der Heteroklasse** 1 O, 1 N 361.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 534.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 725.  
**Monocarbonsäuren der Heteroklasse** 1 O, 1 N 315.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 527.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 705.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 758.  
 — der Heteroklasse 1 O, 3 N 787.  
**Monooxyverbindungen der Heteroklasse** 1 O, 1 N 135.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 503.  
 — der Heteroklasse 3 O, 1 N 540.  
 — der Heteroklasse 4 O, 1 N 558.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 621.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 752.  
 — der Heteroklasse 4 O, 2 N 770.  
 — der Heteroklasse 1 O, 3 N 781.  
 — der Heteroklasse 2 O, 3 N 790.  
 — der Heteroklasse 4 O, 3 N 792.  
 — der Heteroklasse 1 O, 4 N 796.  
**Monooxyverbindungen der Heteroklasse** 1 O, 1 N 93.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 469.  
 — der Heteroklasse 4 O, 1 N 556.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 600.

**Monooxyverbindungen der Heteroklasse** 2 O, 2 N 750.  
 — der Heteroklasse 3 O, 2 N 765.  
 — der Heteroklasse 1 O, 3 N 779.  
 — der Heteroklasse 4 O, 3 N 792.  
 — der Heteroklasse 1 O, 5 N 807.  
**Monosulfonsäuren der Heteroklasse** 1 O, 1 N 355.  
**Morphin** vgl. 131.  
**Morpholin** 5.  
**Morpholincarbonsäure-äthylester** 7.  
 — **amid** 7.  
**Morpholyl-hydrazin** 8.  
 — **semicarbazid** 9, 125.  
**Muscarin** (Farbstoff) 420.

## N.

**Naphth- s. a. Benzo- und Naphtho-.**  
**Naphthalaldehydsäureoxim, Anhydrid** 218.  
**Naphthalanmorpholin** 54.  
**Naphthaldoximcarbonsäure, Anhydrid** 218.  
**Naphthalinazo-methylisoxazonol** 256.  
 — **oxymethylisoxazol** 256.  
**Naphthénylnaphthamidoxim** 599.  
**Naphthisatensäureanhydrid** 278.  
**Naphtho- s. a. Benzo- und Naphtho-.**  
**Naphtho-furazan** 578.  
 — **furazancarbonsäure** 711.  
 — **furazanoxyd** vgl. 742.  
 — **furoxan** vgl. 742.  
 — **isochinophthalon** 231.  
**Naphthol-blau R** 383.  
 — **violett s. Meldolablau.**  
**Naphtho-morpholon** 216.  
 — **oxazol** 62.  
 — **oxazonanil** 214, 215.  
 — **oxazolthion** 215.  
 — **oxdiazol** 578.  
 — **oxdiazolcarbonsäure** 711.  
 — **oxdiazoloxyl** vgl. 742.  
 — **phenazoxin** (Bezeichnung) 80, 81.  
 — **phenazoxon s. Naphtho-phenoxazon.**  
 — **phenazthionium** (Bezeichnung) 80 Anm., 81 Anm.  
 — **phenoxazin** (Bezeichnung) 81; vgl. a. 80.  
 — **phenoxazon** 121, 122.  
 — **selenodiazol** 579.  
 — **thiazol** 62.

**Naphtho-thiazolon** 215.  
 — **thiazolonimid** 215, 216.  
 — **thiazolthion** 215, 216.  
 — **thiodiazol** 578.  
**Naphthoxazol** 62.  
**Naphthoxymethylbenzoxazol** 110.  
**Naphthsultam** 59.  
**Naphthsultam-disulfonsäure** 356.  
 — **trisulfonsäure** 357.  
**Naphthyl-acetonyloxidiazol** 657.  
 — **acetylpseudothiohydantoin** 241.  
**Naphthylaminazoäthenylbenzamidoxim** 733.  
**Naphthylamino-benzooxazin** 191.  
 — **brommethylthiazolin** 151.  
 — **bromphenylthiodiazolon** 671.  
 — **methylthiazolin** 148.  
 — **naphthylthiodiazolon** 673.  
 — **oxdiazolon** 666.  
 — **oxdiazolthion** 666.  
 — **phenylthiodiazolon** 670.  
 — **thiodiazolon** 673.  
 — **tolylthiodiazolon** 672.  
**Naphthylamin-sulfonsäure, Sultam** 59.  
 — **tetrasulfonsäure, Sultam** 357.  
 — **trisulfonsäure, Sultam** 356.  
**Naphthyl-anilinothiodiazolon** 673, 674.  
 — **anilinothiodiazolthion** 677.  
 — **anisaisaldoxim** 106.  
 — **benzalphseudothiohydantoin** 271.  
 — **benzalrhodanin** 273.  
 — **benzisoaldoxim** 26.  
 — **benzisoxazol** 83.  
 — **benzoylmercaptothiodiazolthion** 700.  
 — **cantharidinimid** 260.  
 — **chlormethylloxazolidon** 145.  
 — **dihydrothiazin** 70.  
 — **dioxotetrahydrothiazin** 248.  
 — **diphenylendothiatriazolinhydroxyäthylat** 776, 777.  
 — **dithionthiodiazolidin** 679.  
**Naphthylen-diamindsulfonsäure, Sultam** 448.  
 — **furazanoxyd** vgl. 587.  
 — **furoxan** vgl. 587.  
**Naphthyl-furfurylidenrhodanin** 515.  
 — **hydrazinomethylthiazolin** 148.  
 — **hydrokotarnin** 484.  
 — **iminothionoxdiazolidin** 666.

- Naphthyl-indoxazen 83.  
 — isonaisaldoxim 106.  
 — isobenzaldoxim 26.  
 — isosalicylaldoxim 105.  
 — mercaptomethylthio-  
 diazolin 622.  
 — mercaptothiodiazolin 621.  
 — mercaptothiodiazolthion  
 679.  
 — methylaminothiodiazolon  
 674.  
 — methylmercaptopomethyl-  
 thiodiazolin 601.  
 — methylmercaptopthiodiazol-  
 thion 701.  
 — methyloxidiazolon 627.  
 — methyloxidiazolthion 629.  
 — naphthylaminothio-  
 diazolon 673.  
 — nitroisobenzaldoxim 30.  
 — oxazolidon 136.  
 — oxazolin 70.  
 — oxidiazolon 655.  
 — oximinooxidiazolidin 666.  
 — oximinothiodiazolidin  
 673.  
 — oxomethyliminothio-  
 diazolidin 674.  
 — oxonaphthyliminothio-  
 diazolidin 673.  
 — oxophenyliminothio-  
 diazolidin 673, 674.  
 — phenylendothiothio-  
 diazolin 742.  
 — phenyliminothionthio-  
 diazolidin 677.  
 — phenyloxidiazolon 647.  
 — phenyloxidiazolthion 647.  
 — pseudothiohydantoin 237,  
 241; s. a. 870.  
 — rhodanin 244.  
 — salicylisoaldoxim 105.  
 — thiazolidon 139.  
 — thiazolidonnanaphthylimid  
 139.  
 — thiazolin 70.  
 Naphthylthio- s. a. Naphthyl-  
 mercapto-.  
 Naphthyl-thiodiazolthion-  
 sulfonsäure 725.  
 — thionmethylthiodiazolidin  
 622.  
 — thionthiodiazolidin 621.  
 — thiothiazolidon 141.  
 — thiuret 509.  
 Narcein-imid 538.  
 — oxim, Anhydrid 553.  
 — phenylhydrazon, Anhydrid  
 759.  
 Narceonsäure-imid 526.  
 — oxim, Anhydrid 552.  
 — phenylhydrazon, Anhydrid  
 757.  
 Narkotin 547, 550.  
 Narkotin-hydroxyäthylat  
 550.  
 — hydroxymethylat 549;  
 s. a. 550.  
 — säure, Kaliumsalz 548.  
 — sulfonsäure 552.  
 Nartinsäure 480.  
 Neu-blau B 406.  
 — blau R 383.  
 — echtblau 410.  
 — indigblau 410.  
 — methylenblau G G 404.  
 Nilblau A 404.  
 — 2 B 405.  
 Nitro-acetäthenylbenzamid-  
 oxim 653.  
 — acetaminobenzophenox-  
 azon 418.  
 — acetaminoisophthalsäure,  
 Anhydrid 346.  
 — acetylanthranil 207, 208.  
 — acetylanthranilcarbon-  
 säure 346.  
 — acetylanthranilsäure, An-  
 hydrid 207, 208.  
 — äthoxyäthylloxidiazin 602.  
 — äthoxymethylisoxazol 95.  
 — äthylbenzisoaldoxim 30,  
 31.  
 — äthylbenzthiazolon 185.  
 — äthylidenbenzamidoxim  
 572.  
 — äthylisobenzaldoxim 30,  
 31.  
 — äthylsaccharin 175.  
 — aminobenzophenoxazon  
 418.  
 — aminoformylisobenzal-  
 doxim 29, 31, 33.  
 — aminomethylnaphthoox-  
 azol 374.  
 — aminonaphthyloxyessig-  
 säure, Lactam 216.  
 — anilinobenzthiazol 185.  
 — benzalaminomercapto-  
 phenylthiodiazolthion  
 698.  
 — benzalcarbamidoxim 29,  
 31, 33.  
 — benzaldoximperoxyd 31.  
 — benzalrhodanin 274, 275.  
 — benzalrhodaninessigsäure  
 275.  
 — benzazoxazin 569.  
 — benzenylbenzamidoxim  
 588.  
 — benzfurazan 569.  
 — benzilam 89.  
 — benzisoaldoximcarbon-  
 säureamid 29, 31, 33.  
 — benzoessäuresulfimid 175.  
 Nitrobenzolazomethyl-nitro-  
 phenylisoxazol 454.  
 — phenylisoxazol 454.  
 Nitro-benzolazooxisoxazo-  
 linylessigsäureäthylester  
 350.  
 — benzoordiazin 569.  
 — benzoordiazincarbonsäure-  
 äthylester 708.  
 — benzophenoxazon 122.  
 — benzothiodiazol 568.  
 — benzoxazon 181.  
 — benzoxazoncarbon säure  
 344.  
 — benzoxazon sulfonsäure  
 358.  
 Nitrobenzoyl-anthranil 222.  
 — anthranilsäure, Anhydrid  
 222.  
 — benzoxazon 178.  
 — oxazolidon 142.  
 — phenoxazin 228.  
 — phenthiazin 228.  
 Nitrobenz-thiazol 44.  
 — thiazolon 185.  
 — thiazolonanil 185.  
 Nitrobenzyl-anisaisaldoxim  
 107.  
 — benzisaisaldoxim 25, 29, 30,  
 31.  
 — isonaisaldoxim 107.  
 — isobenzaldoxim 25, 29, 30,  
 31.  
 — isozimtaldoxim 48.  
 — nitroisobenzaldoxim 29, 30,  
 32.  
 — saccharin 173.  
 — zimtisaisaldoxim 48.  
 Nitro-bisdiäthylaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd 399.  
 — bisdimethylaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd 399.  
 — carbonylbenzamidoxim  
 644.  
 — chloräthylidenbenzamid-  
 oxim 573.  
 — chlormethylloxazolidon  
 145.  
 — dehydrothiotoluidin 377.  
 — dibenzophenoxazin 88.  
 — dimethyltolylbenzthiazol  
 77.  
 — diphenylbenzazoxazin 580.  
 — diphenylbenzoordiazin  
 580.  
 — formylphenylisobenz-  
 aldoxim 30, 32.  
 Nitroindoxazencarbonsäure-  
 äthylester 319.  
 — methylester 319.  
 Nitro-isatossäureanhydrid 266.  
 — isobenzaldoximcarbon-  
 säureamid 29, 31, 33.  
 — isodehydrothioxyldin 378.  
 — isonarkotin 551.  
 — isopropylisobenzaldoxim  
 30.  
 — isoxazol 14.

- Nitro-kryptopin 523.  
 — methoxybenzooxdiazol vgl. 603.  
 — methoxybenzylisobenzaldoxim 107.  
 — methoxyisoxazolylpropionsäure 329.  
 Nitromethyl-aminophenylbenzthiazol 377.  
 — benzofuran 570.  
 — benzisaldoxim 28, 29, 31.  
 — benzooxdiazin 572.  
 — benzooxdiazincarbonsäureäthylester 709.  
 — benzoxazon 572.  
 — benzoxazolonsulfonsäure 359.  
 — benzthiazol 47.  
 Nitromethylen-blau 399.  
 — dioxyoxomethyltetrahydroisochinolin 505.  
 — hippursäure 142.  
 Nitromethyl-furazanoxyd 564.  
 — furoxan 564.  
 — hydrastimid 537.  
 — hydrastimidhydroxymethylat 537.  
 — isatosaureanhydrid 267.  
 — isobenzaldoxim 28, 29, 31.  
 — isoxazon 158.  
 — methylenedioxyoxotetrahydroisochinolin 505.  
 — methylformylphenylisobenzaldoxim 33.  
 — phenmorpholin 37.  
 — phenylisoxazol 57.  
 — saccharin 175.  
 Nitron (Bezeichnung) 1 Anm.  
 Nitro-naphthooxazol 62.  
 — naphthsultamsulfonsäure 355.  
 — naphthylamindisulfonsäure, Sultam 355.  
 — naphthylisobenzaldoxim 30.  
 Nitronformel der Isoxime 1.  
 Nitro-nitrobenzenylbenzamidoxim 589.  
 — nitrobenzylisobenzaldoxim 29, 30, 32.  
 — nitrophenylbenzazoxazin 580, 581.  
 — nitrophenylbenzooxdiazin 580, 581.  
 — oxazolidon 136.  
 — oxotetrahydrooxazin 142.  
 Nitrooxy-benzoxazolcarbon-säure 344.  
 — benzylhydrokotarnin 487.  
 — dibenzophenoxazin 88.  
 — dihydrodibenzophenoxazin 84.  
 — dioxodihydrobenzooxdiazol vgl. 703.  
 — hydrastinin 505.  
 Nitrooxy-methyldibenzophenoxazin 89.  
 — methylisoxazol 158.  
 — methylnaphthooxazol 116.  
 — oximinodimethylcyclohexenylisobenzaldoxim 29, 30, 32.  
 Nitro-phenacylfurazanoxyd 653.  
 — phenacylfuroxan 653.  
 — phenanthrenofurazan 597.  
 — phenoxazin 63.  
 Nitrophenoxazin-carbonsäure 325.  
 — disulfonsäure 357.  
 — sulfonsäure 355.  
 Nitrophenanthiazin-carbonsäure 325.  
 — oxyd 67.  
 — sulfonsäure 355, 356.  
 Nitrophenyl-acetonyloxidiazol 653.  
 — anilinothiodiazolon 671.  
 — benzazoxazin 580.  
 — benzisaldoxim 29, 30.  
 — benzisothiazoldioxyd 72.  
 — benzooxdiazin 580.  
 — benzoxazol 73.  
 — benzthiazol 74.  
 — benzylbenzazoxazin 580.  
 — benzylbenzooxdiazin 580.  
 — dihydrooxazin 50.  
 — furazanoxyd 575.  
 — furoxan 575.  
 — hydrazonooxoisoxazolinylessigsäureäthylester 350.  
 — indoxazen 72.  
 — isobenzaldoxim 29, 30.  
 — isoxazol 56.  
 — methoxyphenylisoxazol 120.  
 — methylloxidiazolon 627.  
 — methylphenylphthalidylpyrazol 659.  
 Nitrophenylnitrophenylbenzazoxazin 581.  
 — benzooxdiazin 581.  
 — isoxazol 78.  
 Nitrophenyl-oxazolin 47.  
 — oxidiazolon 644.  
 — oxophenyliminothio-diazolidin 671.  
 — pseudothiohydantoin 239; s. a. 870.  
 — saccharin 175.  
 — saccharinanil 176.  
 Nitro-phthalylphenoxazin 264.  
 — propionylanthranil 210.  
 — propionylanthranilsäure, Anhydrid 210.  
 — propylisobenzaldoxim 30, 31.  
 Nitro-pyrroleninyldenphthalid 218.  
 — saccharin 175.  
 Nitrosimino-methylthiazolin 156.  
 — methylthiazolincarbon-säureäthylester 338.  
 — thiazolin 155.  
 Nitroso- s. a. Isonitroso- und Oximino-.  
 Nitrosoäthylamino- s. Äthyl-nitrosamino-.  
 Nitrosoanhalonin 472.  
 Nitrosoanilino- s. a. Phenyl-nitrosamino-.  
 Nitrosoanilino-methoxyphenylisoxazol 292.  
 — phenylisoxazol 203.  
 — tolylisoxazol 209.  
 Nitrosobenzylamino- s. a. Benzylnitrosamino-.  
 Nitrosobenzylamino-methoxyphenylisoxazol 293.  
 — phenylisoxazol 203.  
 — tolylisoxazol 209.  
 Nitroso-blau 413.  
 — brommerochinen 165.  
 — bromoxyäthylpiperidylessigsäure, Lacton 165.  
 — chlormethylloxazolidon 145.  
 — chlormethylphenmorpholin 37.  
 — furfuran 764.  
 — isobutylaminophenylisoxazol 202.  
 Nitrosomethoxyphenylisoxazon-anil 292.  
 — benzylimid 293.  
 — phenylhydrazon 293.  
 — tolylimid 293.  
 Nitrosomethylamino- s. Methylnitrosamino-.  
 Nitroso-methylenedioxyoxotetrahydroisochinolin 505.  
 — methylnaphthodihydrooxazin 61.  
 — methylphenmorpholin 36.  
 — morpholin 8.  
 — naphthalanmorpholin 55.  
 — nitromethylphenmorpholin 37.  
 — norscopolin 99.  
 — oxazolidon 136.  
 — paraldimin 461.  
 — phenylfurylpyrazolon 681.  
 Nitrosophenylhydrazinomethoxyphenylisoxazol 293.  
 — phenylisoxazol 203.  
 — tolylisoxazol 209.  
 Nitrosophenylisoxazon-anil 203.  
 — benzylimid 203.

Nitrosophenylisoxazolondimethylanil 203.  
 — isobutylimid 202.  
 — phenylhydrazon 203.  
 — tolylimid 203.  
 Nitroso-phenylmorpholin 7.  
 — scopoligenin 99.  
 — thiazolonanil 156.  
 — thiazolonmethylimid 156.  
 — thienylindol vgl. 69.  
 Nitrosotoluidino-methoxyphenylisoxazol 293.  
 — phenylisoxazol 203.  
 — tolylisoxazol 209.  
 Nitrosotolylisoxazol-anil 209.  
 — benzylimid 209.  
 — dimethylanil 209.  
 — phenylhydrazon 209.  
 — tolylimid 209.  
 Nitrosotrimethyl-äthyltetrahydrooxazin 12.  
 — isopropyltetrahydrooxazin 12.  
 — phenyltetrahydrooxazin 38.  
 — tetrahydrooxazin 10.  
 Nitrosoxylidino-phenylisoxazol 203.  
 — tolylisoxazol 209.  
 Nitro-styrylnaphthothiazol 84.  
 — tetraäthylthionin 399.  
 — tetramethylthionin 399.  
 Nitrotolylanilinoformylbenzoxazin 582.  
 — benzoordiazin 582.  
 Nitrotolyl-benzoxazin 581.  
 — benzisaldoxim 29, 30.  
 — benzoordiazin 581.  
 — isobenzaldoxim 29, 30.  
 Nitrotrimethylphenylisobenzaldoxim 30, 32.  
 Nomenklatur: Benzfuroxan 740.  
 — Benzisothiazol 39, 42.  
 — Cumarazin 44.  
 — Dinaphthazthionium 86 Anm., 87 Anm.  
 — Furazan 562.  
 — Isatosäure 264.  
 — Isonaphthophenazonium 80.  
 — Isothiazol 15.  
 — Isoxazolin 12.  
 — Kaffolid 786.  
 — Metathiazin 15.  
 — Metoxazin 15.  
 — Naphthophenazthionium 80 Anm., 81 Anm.  
 — Nitron 1 Anm.  
 — Orthoxazin 15.  
 — Oxazin 15.  
 — Oxazol 15.  
 — Oxazolin 12.

Nomenklatur: Oxdiazol 562, 564.  
 — Parathiazin 16.  
 — Paroxazin 16.  
 — Penthiazol 15.  
 — Pentoxazol 15.  
 — Phenoxazim 217.  
 — Thiodiazol 562, 564.  
 Nor-hydrastininhydroxymethylat 465.  
 — morphin vgl. 131.  
 — narcosin, Anhydrid 553.  
 — oxyhydrastinin 503.  
 — pseudoscopin 99 Anm.  
 — scopin 99.  
 — scopolin 96.

## O.

Önanthisaldoximcarbon-säureamid 11.  
 Önanthothialdin 462.  
 Opiatin 547.  
 Opian-säure-azin, Anhydrid 705.  
 — oxim, Anhydrid 300.  
 Opianyl-chinaldin 306.  
 — dimethylchinaldin 306.  
 Oreirufamin 416.  
 Oreirufin 131.  
 Oreirufinäthyläther 131.  
 Orthoxazin (Bezeichnung) 15.  
 Oscin 96.  
 Oxäthylcamphenmorpholin 22.  
 Oxalsäurenitriloxyd, dimeres vgl. 758.  
 Oxazin (Bezeichnung) 15, 16.  
 Oxazinfarbstoffe, Konstitution 368.  
 Oxazol (Bezeichnung) 15.  
 Oxazolidon 135.  
 Oxazolidon-anil 136.  
 — imid 135.  
 Oxazolin (Bezeichnung) 12.  
 Oxazomalonsäure vgl. 713.  
 Oxdiazol (Bezeichnung) 562, 564.  
 Oxdiazol-carbonsäure 706.  
 — dicarbonsäure 713.  
 Oxdiazolon-carbonsäure 718.  
 — carbonsäureamid 718.  
 — carbonsäureamidin 718.  
 — essigsäure 719.  
 Oxdiazolyl-acetaldoxim 631.  
 — propionsäure 707.  
 Oxido- s. a. Endoxy-.  
 Oxido-bisdimethylaminophenyl-diindolyliden vgl. 732.  
 — butyldiphenylpyrrol 80.  
 — carbonylbisphenylmethylpyrazol vgl. 797.  
 — diäthylquecksilber 811.  
 Oxido-dibenzyltropinon 226.  
 — dihydrobenzophenazin 598.  
 — dimethylbenzimidazylcyclohexancarbon-säure, Lactam 656.  
 — dimethylcyclohexancarbon-säureimid 259.  
 — dimethylmethylbenzimidazylcyclohexancarbon-säure, Lactam 656.  
 — iminocycloheptanol 96, 99.  
 Oxidoisopropylidenbis-bromphenylmethylpyrazol 795.  
 — methylbromphenylpyrazol 795.  
 — methylnitrophenylpyrazol 795.  
 — methylphenylpyrazol 794.  
 — methylphenylpyrazolbis-hydroxymethylat 795.  
 — methylphenylpyrazol-hydroxymethylat 795.  
 — nitrophenylmethylpyrazol 795.  
 — phenylmethylpyrazol 794.  
 — phenylmethylpyrazolbis-hydroxymethylat 795.  
 — phenylmethylpyrazol-hydroxymethylat 795.  
 Oxidomethyläthylidenbis-methylphenylpyrazol 795.  
 — phenylmethylpyrazol 795.  
 Oxido-methyldihydrobenzophenazin 598.  
 — methylnortropanol 96, 99.  
 — nortropanol 96, 99.  
 — tropanol 96, 99.  
 — ureidopiperazin vgl. 561.  
 Oximino- s. a. Isonitroso-.  
 Oximino-äthylfuran 631.  
 — äthylnicotinsäure, Anhydrid 648.  
 — benzylpicolinsäure, Anhydrid 656.  
 — carboxybenzylidiphenyloxyd, Anhydrid 508.  
 — dihydrooxtriazin 783.  
 — dimethylpseudothiohydantoin 286.  
 — hydrazibutyrolacton vgl. 679.  
 Oximinomethyl-acetylisoxazolin 257.  
 — benzylpicolinsäure, Anhydrid 656.  
 — naphthoesäure, Anhydrid 218.  
 — oximinocetylisoxazolonsoxim 289.  
 — oximinocetylisoxazolin 257.  
 — oximinocetylphenylpyrazol, Anhydrid vgl. 796.  
 — phenylbenzisaldoxim 26.

Oximinomethyl-phenylhydr-  
azonoäthylisoxazolin 257.  
— phenylisobenzaldoxim 26.  
— pseudothiohydantoin 286.  
— tetrahydrobenzofurazan  
632.  
Oximino-oximinomethylisox-  
azolin 256.  
— phenylhydrazinobrenz-  
traubensäureoxim, Ben-  
zoylderivat 286.  
— propylbenzoesäure, Anhy-  
drid 210.  
— pseudothiohydantoin 286.  
— thienylindolenin 218.  
Oxo-acetaminodimethyl-  
benzooxazin 427.  
— acetaminophenylbenzo-  
oxazin 429.  
— acetiminotetrahydrothi-  
azin 247.  
— acetyldihydrooxdiazindi-  
carbonsäurediäthylester  
722.  
— acetyloximinophenylisox-  
azolin 270.  
Oxoäthyl-benzooxazin 210.  
— dihydrooxdiazindicarbon-  
säurediäthylester 721.  
— iminoäthylthiazolidin  
510.  
— iminobromphenylthiodi-  
azolidin 671.  
— oximinophenylisoxazolin  
270.  
— phenylidihydrooxdiazin  
651.  
— tetrahydrofurylmethyl-  
imidazol 632.  
Oxoallylimino-benzylthiodi-  
azolidin 673.  
— tetrahydrothiazin 247.  
Oxamine der Heteroklasse  
1 O, 1 N 425.  
— der Heteroklasse 2 O, 1 N  
535.  
— der Heteroklasse 1 O, 2 N  
732.  
Oxoaminophenyl-benzooxazin  
429.  
— dihydrothiodiazin 679.  
Oxoamylisoxazolin 164.  
Oxoazoverbindungen  
der Heteroklasse 1 O, 1 N  
456.  
— der Heteroklasse 1 O, 2 N  
734.  
Oxo-benzaldihydrofurano-  
pyridin 232.  
— benzalfurylpyrazolin 656.  
— benziminophenylthiodi-  
azolidin 669.  
— benzisoxazolin 176.  
— benzisoxazolin 176.

Oxo-benzolsulfaminophenyl-  
benzooxazin 429.  
— benzooxazin 198, 199.  
Oxobenzooxazin-aldoxim 271.  
— carbonsäure 346.  
— essigsäureäthylester 347.  
Oxobenzooxazinyl-benzoe-  
säure 348.  
— diphenylenoxyd 508.  
— essigsäure 346.  
Oxobenzoxazolin 177.  
Oxobenzoxazolin-carbonsäure  
343.  
— carbonsäuremethylester  
343.  
Oxobenzoyloximino-methyl-  
isoxazolin 255.  
— phenylisoxazolin 270.  
Oxobenzyl-benzaloxazolin  
226.  
— benzooxazin 223.  
— isoxazolin-carbonsäure-  
äthylester 347.  
Oxobismethylendioxyphenyl-  
diacetyltetrahydrotriazin  
793.  
— dibenzoyltetrahydrotriazin  
793.  
— dihydrotriazin 793.  
— imidazolin 770.  
— tetrahydrotriazin 792.  
Oxobisoxymethylidihydro-  
pyrano-chinolin 304.  
— pyridin 299.  
Oxo-campherylbenzooxazin  
279.  
— campherylidendihydro-  
benzooxazin 279.  
Oxocarbonsäuren der Hetero-  
klasse 1 O, 1 N 331.  
— der Heteroklasse 2 O, 1 N  
532.  
— der Heteroklasse 1 O, 2 N  
718.  
— der Heteroklasse 1 O, 4 N  
798.  
Oxocarboxy-benzoylbenzo-  
oxazinäthylester 351.  
— methyliminophenylloxazo-  
lidin 246.  
— phenylhydrazonophenyl-  
isoxazolin 270.  
— phenylpyridinooxazin 720.  
Oxochinolyldiazolin 784.  
Oxochlorphenylimino-chlor-  
phenylthiodiazolidin 670.  
— tolylthiodiazolidin 672.  
Oxo-chromenochinolin 227.  
— cyclohexylisoxazolin 167.  
— dichlormethylendiohydro-  
furanopyridin 199.  
— difuryldihydrotriazin 780.  
Oxidihydro-benzooxazin 189,  
190.  
— benzothiazin 192.

Oxidihydro-furanooxdiazol  
753.  
— furanopyridin 186.  
— naphthooxazin 216.  
— naphthooxazinsulfonsäure  
359.  
— oxdiazindicarbonsäure-  
diäthylester 721.  
Oxidimethyl-aminophenyl-  
iminophenylisoxazolin  
269.  
— butyltetransäurepseud-  
oxim 168.  
— furyldihydropyrimidin 650.  
— isobutyltetrahydrooxazin  
154.  
— isoxazolin 162.  
— morpholiniumhydroxyd  
143.  
— oximinoäthylidihydro-  
oxazin 258.  
— phenmorpholin 197.  
Oxidimethylphenyl-dihydro-  
oxdiazin 651.  
— iminophenylthiodiazolidin  
670.  
— oxazolin 211.  
— oxdiazolin 650.  
— pyrazolinylmorpholin 8.  
Oxidimethylpyranopyrazol  
641.  
Oxidimethyltetrahydrofuryl-  
aminomethylisoxazolyl-  
methan 514, 515.  
— benzalaminomethylisox-  
azolylmethan 535.  
— bromoxomethylisoxazo-  
linylmethan 514.  
— iminomethylisoxazolinyl-  
methan 514, 515.  
— methyliminomethylisox-  
azolylmethan 514.  
— oxomethylisoxazolinyl-  
methan 513.  
— oxymethylisoxazolyl-  
methan vgl. 518.  
Oxidiphenyl-dihydrofuryl-  
pyrrol 229.  
— isoxazolin 222.  
— oxazolidin 220.  
— tetrahydrothiodiazin-  
dioxyd vgl. 621.  
Oxidiphenylbenzooxazin  
229.  
Oxofuryl-dihydropyrimidin-  
carbonsäure 719.  
— dihydropyrimidylessig-  
säureäthylester 720.  
— pyrazolin 638.  
Oxohydrazine der Hetero-  
klasse 1 O, 2 N 733.  
Oxohydroxylamine der He-  
teroklasse 1 O, 1 N 452.  
Oxoiminoäthylthiazolidin  
251.



- Oxoimino-cinnamalthiazolidin 277.  
 — diäthylthiazolidin 253.  
 — dihydrobenzothiazin-dioxyd 187.  
 — dimethylthiazolidin 252.  
 — diphenylthiodiazolidin 661.  
 — ditolythiodiazolidin 663.  
 — methylselenazolidin 251.  
 — methylthiazolidin 250.  
 — naphthylloxidiazolidin 666.  
 — naphthylthiodiazolidin 673.  
 — oxiazolidinpropionsäure-äthylester 666.  
 — oximinisoxazolidin 285.  
 — oximinothiazolidin 286.  
 — phenylloxiazolidin 666.  
 — phenyltetrahydrothiodiazin 679.  
 — phenylthiodiazolidin 669.  
 — salicylalthiazolidin 301.  
 — selenazolidin 245.  
 — thiazolidin 233, 238.  
 — thiazolidincarbonsäure-äthylester 348.  
 — thiazolidyllessigsäure 349.  
 — thiazolidylidenessigsäure 350.  
 — thiazolidylpropionsäure 349.  
 — thiodiazolidin 667.  
 — tolyloxidiazolidin 666.  
 — tolylthiodiazolidin 672.  
 Oxindolenincarbonsäure-oxyd vgl. 346.  
 Oxoisochromandioxotetrahydroisochinolinspiran 288.  
 Oxoisoxazolin-carbonsäure-äthylester 331, 332.  
 — carbonsäurehydroxylamid 331.  
 — dicarbonsäure 330.  
 Oxomethoxyphenyl-acetyl-dihydrobenzooxazin 294.  
 — dihydrobenzooxazin 294.  
 — hydrazonomethylisoxazolin 256.  
 — iminooximinoisoxazolidin 285.  
 Oxomethyl-äthylisoxazolin 162.  
 — benzalisoxazolin 213.  
 — benzaloxazolin 213.  
 — benzooxazin 206, 207; Dibromderivat 206.  
 — benzooxazincarbonsäure 346, 347.  
 — benzoxazolin 193.  
 — benzylfuryldihydro-pyrimidin 657.  
 — benzylisoxazolin 211.  
 — cinnamalisoaxazolin 217.  
 Oxomethyl-dihydroimidazo-oxazinobenzol 784.  
 — dihydropyranopyridin 196.  
 — dihydrotriazinothiazol 796.  
 — furfurylidenisoxazolin 503.  
 — furyldihydropyrimidin 650.  
 — furyltetrahydropyrimidin-carbonsäure 719.  
 — iminobenzylthiodiazolidin 672.  
 — iminomethylthiazolidin 510.  
 — iminonaphthylthiodiazolidin 674.  
 — iminophenylthiodiazolidin 670.  
 — iminotetrahydrothiazin 247.  
 — isopropylidenisoxazolin 167.  
 — isoxazolin 157.  
 — isoxazolin-carbonsäure-äthylester 336.  
 — oktahydropyranopyridin 165.  
 — oxiazolinylthiocarbanilid 628.  
 — oximinomethylisoxazolin 255.  
 — oximinophenylisoxazolin 270.  
 — phenmorpholin 195.  
 — phenyldihydrooxdiazin 650.  
 — phenylfurfurylidenpyrazolin 650.  
 — phenyloxazolin 210.  
 — phenylpyrazolinyliden-hydrazinobenzolazo-methylphenylisoxazol 454.  
 — piperonylidenisoxazolin 541.  
 — pyridinooxazin 648.  
 — salicylalisoxazolin 293.  
 Oxonaphthyl-benzooxazin 227.  
 — hydrazonomethylisoxazolin 256.  
 — iminobromphenylthiodiazolidin 671.  
 — iminonaphthylthiodiazolidin 673.  
 — iminophenylthiodiazolidin 670.  
 — iminotetrahydrothiazin 247.  
 — iminotolythiodiazolidin 672.  
 — oxiazolin 655.  
 Oxo-oxazolidin 135.  
 — oxidiazindicarbonsäure-diäthylesteroxyd 722.  
 Oxo-oxdiazolincarbonsäure 718.  
 — oxdiazolinyllessigsäure 719.  
 Oxoximino-aminoisoxazolin 285.  
 — anilinoisoxazolin 285.  
 — anisidinoisoxazolin 285.  
 — diäthylaminisoxazolin 433.  
 — dihydrobenzothiazin 266.  
 — dimethylaminisoxazolin 432.  
 — hydrazitetrahydrofuran vgl. 679.  
 — isoxazolin-carbonsäure-äthylester 350.  
 — methylisoxazolin 254.  
 — phenylfurylpyrazolin 681.  
 — phenylhydrazinoisoxazolin 285; s. a. 870.  
 — phenylhydrazonisoxazolidin 285; s. a. 870.  
 — phenylimidazolin-carbonsäureanilidoxyd vgl. 721.  
 — phenylisoxazolin 269.  
 — piperidinisoxazolin 433.  
 — tolylisoxazolin 271.  
 Oxo-oxymethyl-oktahydropyranopyridin 290.  
 — phenmorpholin 190.  
 — phenmorpholincarbonsäure 344, 345.  
 Oxophenyl-acetyldihydrobenzooxazin 219.  
 — acetyldiolmethylisoxazolin 659.  
 — benzalisoxazolin 225.  
 — benzaloxazolin 225.  
 — benzooxazin 221.  
 — benzylisoxazolin 223.  
 — benzyloxazolin 224.  
 — cinnamalisoaxazolin 227.  
 — cinnamaloxazolin 227.  
 — cuminaloxazolin 226.  
 — dihydrobenzooxazin 219.  
 — dihydrofuranopyridin 219.  
 — dihydrooxdiazin 649.  
 — dihydrophthalazinyldiphenylenoxyd 660.  
 — furfurylidenimidazolin 657.  
 — furfurylidenisoxazolin 506.  
 — furfurylidenoxazolin 506.  
 — furyldihydropyrimidin 656.  
 Oxophenylhydrazono-methylisoxazolin 255.  
 — methylnitrophenyldihydrooxazin 276.  
 — oxymethylisoxazolin 298.  
 — phenylisoxazolin 270.  
 — phenylmethylendioxyphenylpyrrolin 517.  
 — phenylloxidiazolidin 666.  
 — phenylthiodiazolidin 671.

**Oxophenylimino-benzylthio-**  
**diazolidin 673.**  
 — bromphenylthiodiazolidin  
 669, 671.  
 — chlorphenylthiodiazolidin  
 669, 670.  
 — dimethylphenylthiodiazo-  
 lidin 673.  
 — diphenylthiazolidin 280.  
 — methylthiodiazolidin 668.  
 — naphthylthiodiazolidin  
 673, 674.  
 — nitrophenylthiodiazolidin  
 671.  
 — oximinisoxazolidin 285.  
 — phenylbenzoylthiodiazo-  
 lidin 674.  
 — phenyldithiazolidin 510.  
 — phenylfurylpyrrolidin 281.  
 — phenyloxidiazolidin 666.  
 — phenyltetrahydrothiazin  
 248.  
 — phenylthiodiazolidin 669,  
 670.  
 — tetrahydrothiazin 247.  
 — thiazolidylglyoxylsäure  
 352.  
 — thiodiazolidinpropion-  
 säure 674.  
 — thiodiazolidylpropion-  
 säure 674.  
 — tolylthiodiazolidin 672.  
 — triphenyloxazolidin vgl.  
 280.  
**Oxophenyl-indoleninoxyd**  
 vgl. 222.  
 — indolylmethylenoxazolin  
 669.  
 — isobutylidenoxazolin 214.  
 — isoxazolin 200, 202.  
 — oxazolidylidenglycin 246.  
 — oxazolidylidenglycyl-  
 glycin 246.  
 — oxazolinylidenpropion-  
 säure 347.  
 — oxidiazolin 644, 646.  
 — oxybenzalisoxazolin 295.  
 — oxynaphthylmethylen-  
 isoxazolin 298.  
 — piperonylidenisoxazolin  
 541.  
 — piperonylidenoxazolin 541.  
 — pyridinooxazin 656.  
 — salicylaldisoxazolin 295.  
**Oxo-piperonylidenindolin 507.**  
 — propenyldihydropyrano-  
 pyridin 211.  
 — styrylisoxazolin 212.  
 — styryloxidiazolin 652.  
**Oxosulfonsäuren der Hetero-**  
**klasse 1 O, 1 N 358.**  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 725.  
**Oxotetrahydrofuranooxi-**  
**azol 752.**

**Oxotetrahydrofuryliden-**  
**chinaldin 220.**  
**Oxotetramethyl-dihydro-**  
**pyranochinolin 217.**  
 — tetrahydrooxazin 153.  
**Oxothion-äthylidenthiazolidin**  
 256.  
 — benzalthiazolidin 272.  
 — cinnamalthiazolidin 277.  
 — cuminalthiazolidin 277.  
 — dihydrobenzooxazin 263.  
 — dimethyloxazolidin 252.  
 — furfurylidenenthiazolidin  
 515.  
 — methylthiazolidin 251.  
 — oxazolidin 233.  
 — oxybenzalthiazolidin 302;  
 s. a. 301.  
 — oxymethylbenzalthiazoli-  
 din 304.  
 — oxymethylisopropyl-  
 benzalthiazolidin 304.  
 — oxymethylisopropyl-  
 formylbenzalthiazolidin  
 311.  
 — oxynaphthylmethylen-  
 thiazolidin 305.  
 — phenylthiazolidin 267;  
 s. a. Phenylrhodanin.  
 — phenylthiodiazolidin 676.  
 — salicylalthiazolidin 301.  
 — thiazolidin 242.  
 — vanillalthiazolidin 310.  
**Oxotolubenzylbenzooxazin**  
 224.  
**Oxotolyl-hydrazonomethyl-**  
**isoxazolin 256.**  
 — hydrazonotolythiodiazo-  
 lidin 672.  
 — iminotetrahydrothiazin  
 247.  
 — iminotolyldithiazolidin  
 511.  
 — isoxazolin 208.  
 — oxidiazolin 649.  
 — pyridinooxazin 656.  
**Oxotrimethyl-äthylphenyl-**  
**morpholiniumhydroxyd**  
 198.  
 — dihydrofuranopyridin 197.  
 — hexahydrobenzooxazin  
 167.  
 — isoxazolin 163.  
 — pyranopyrazol 642.  
 — tetrahydrooxazin 153.  
**Oxotriphenyloxazolin 230.**  
**Oxoverbindungen s. Mono-**  
**oxoverbindungen, Dioxo-**  
**verbindungen usw.**  
**Oxoxylylbenzooxazin 224.**  
**Oxy-acanthin vgl. 751.**  
 — acetaminodibenzopheno-  
 xazin 386.  
 — acetyloxidiazindicarbon-  
 säurediäthylester 722.

**Oxy-acetylphenoxazim 416.**  
 — äthenylbenzamidoxim 609.  
 — äthenylphenacetamidoxim  
 611.  
 — äthoxyaminophenaz-  
 oxoniumhydroxyd 422.  
 — äthoxybenzoxazol 291.  
**Oxyäthyl-carbaminsäure, An-**  
**hydrid 135.**  
 — dihydrochinolincarbon-  
 säure, Lacton 212.  
 — mercaptotriphenyltri-  
 azolin 775.  
 — morpholin 7.  
 — naphthalanmorpholin 55.  
 — oxidiazindicarbonsäure-  
 diäthylester 721.  
 — piperidyllessigsäure, Lacton  
 165.  
 — saccharin 173.  
**Oxyamine der Heteroklasse**  
**1 O, 1 N 411.**  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 732.  
**Oxyamino-benzooxazin 427.**  
 — benzophenazonium-  
 hydroxyd 419.  
 — benzothiazin 427.  
 — benzoxazolcarbonsäure  
 448.  
 — benzthiazol 427.  
 — dimethylaminophenaz-  
 thioniumhydroxyd 411.  
 — dimethylaminophenoxazin  
 414.  
 — dimethylphenazononium-  
 hydroxyd 417.  
 — methylphenylpyrazolyl-  
 essigsäure, Lactam 783.  
 — phenazononiumhydroxyd  
 412.  
 — phenylnaphthooxazol-  
 sulfonsäure 450.  
 — phenylnaphthothiazol-  
 sulfonsäure 450.  
 — thiodiazol 667.  
**Oxyamylisoxazol 164.**  
**Oxyanilinobenzo-phenaz-**  
**oniumhydroxyd 420.**  
 — phenoxazin 382.  
**Oxyazoverbindungen der He-**  
**teroklasse 1 O, 1 N 455.**  
**Oxybenzal- s. a. Salicylal-**  
**Oxy-benzalbenzamidinsulfon-**  
**säure, Anhydrid 743.**  
 — benzalrhodanin 302; s. a.  
 301.  
 — benzenylbenzamidoxim  
 613, 614.  
 — benzisoxazol 176.  
**Oxybenzolato-dimethyl-**  
**benzoxazol 455.**  
 — methylbenzoxazol 455.  
 — methylisoxazol 255.

- Oxybenzolazo-methylphenyl-  
benzoxazol 455; Derivate  
455, 456.  
— oxymethylisoxazol 298.  
— phenylbenzoxazol 455.  
— phenylisoxazol 270.  
— phenylthiodiazolinylen-  
zoesäure, Lacton 760.  
Oxy-benzolsulfonylhydrazino-  
benzoesäure, Anhydrid  
638.  
— benzoxazin 109, 190.  
— benzophenoxazon 133.  
— benzothiazin 192.  
— benzothiodiazol 603.  
— benzoxazol 177.  
Oxybenzoxazol-carbonsäure  
343.  
— carbonsäuremethylester  
343.  
Oxybenzoyl- s. Salicyl-  
Oxy-benzthiazol 182.  
— benzthiazolcarbonsäure-  
nitril 343.  
Oxybenzyl-benzisoxaloxim  
106; s. a. 104.  
— dihydrochinolincarbon-  
säure, Lacton 212.  
— hydrokotarnin 487.  
— isobenzaloxim 106; s. a.  
104.  
— isoxazolcarbonsäureäthyl-  
ester 347.  
— picolinsäure, Lacton 219.  
Oxy-berberin 525.  
— biazole (Bezeichnung) 564.  
— bisdiphenylenoxazin,  
Äthyläther vgl. 124.  
Oxybiamethylendioxy-  
methyl-dihydronaphtho-  
isochinolin 555—556.  
— methylhexahydronaphtho-  
isochinolin 556.  
— phenyltriazin 793.  
Oxy-bisoxophenylordiaz-  
olinyläthan 804.  
— bisphenylloxordiazoliny-  
läthan 804.  
— cantharidinimid 260.  
— carbanil 177.  
Oxycarbonsäuren der Hetero-  
klasse 1 O, 1 N 328.  
— der Heteroklasse 2 O, 1 N  
529.  
— der Heteroklasse 1 O, 2 N  
716.  
Oxy-chelidonin 557 Anm.  
— chinaldylphthalid vgl. 297.  
— chinolylbutylencarbon-  
säure, Lacton 220.  
— chinolylpropionsäure, Lac-  
ton 217.  
— chinoxalylbenzoesäure,  
Lacton 659.  
— cumarazin vgl. 109.  
Oxy-cyanbenzthiazol 343.  
— cyclohexylisoxazol 167.  
— diäthoxybenzoxazol 299.  
Oxydiäthylamino-anilino-  
phenoxazoncarbonsäure-  
amid 445.  
— benzophenazononium-  
hydroxyd 419.  
— carboxyanilinophenox-  
azoncarbonsäureamid  
445, 446.  
— diäthylaminoanilino-  
phenoxazoncarbonsäure-  
amid 446.  
— nitroanilinophenoxazon-  
carbonsäureamid 445.  
— phenoxazoncarbonsäure-  
amid 443.  
Oxy-dibenzophenoxazin 88.  
— dibenzophenoxazon 133.  
— difuryltriazin 790.  
— dihydrodibenzophenoxazin  
84.  
— dimethoxybenzoxazol 299.  
— dimethoxymethylbenz-  
oxazol 299.  
Oxydimethoxymethylen-  
dioxy-äthyl-didehydro-  
berbin 502.  
— didehydroberbin 498.  
— dimethylaminoäthylbenz-  
zoylphthalimidin 538.  
— methyl-didehydroberbin  
502.  
— methyl-dihydronaphtho-  
isochinolin 493.  
— methylhexahydronaphtho-  
isochinolin 496.  
— propyl-didehydroberbin  
502.  
Oxydimethoxyoxotetrahydro-  
chinolincarbonsäure, Lac-  
ton 311.  
Oxydimethylamino-amino-  
anilinophenoxazon-  
carbonsäuremethylester  
446.  
— aminodiphenylamino-  
phenoxazoncarbonsäure-  
methylester 446.  
— anilino-benzophenaz-  
oxoniumhydroxyd 420.  
— anilinophenoxazon 421.  
— anilinophenoxazoncarbon-  
säuremethylester 444.  
— benzophenazononium-  
hydroxyd 418, 420.  
— benzophenthiazon 424.  
Oxydimethylaminobisdime-  
thylaminebenzhydri-  
l-benzophenazononium-  
hydroxyd 421.  
— phenoxazoncarbonsäure  
446.  
Oxydimethylamino-carboxy-  
anilinophenoxazon-  
carbonsäuremethylester  
445, 446.  
— methylanilinophenoxazon-  
carbonsäuremethylester  
445.  
— nitroanilinophenoxazon-  
carbonsäuremethylester  
445.  
— phenazthioniumhydroxyd  
413.  
Oxydimethylaminophenox-  
azon-carbonsäure 438.  
— carbonsäureamid 442.  
— carbonsäureanilid 442.  
— carbonsäuremethylester  
440.  
— carbonsäurephenetidid 443.  
Oxydimethyl-benzoxazol 112.  
— furylpyrimidin 650.  
— isoxazol 162.  
— methylen-dioxyphenyl-  
piperidin 473.  
— oxtriazin 773.  
— phenoxazon 131.  
— phenylordiazin 612.  
Oxydinitrophenylisoxazol 202.  
Oxydioxy-carboxybenzyl-  
tetrahydroisochinolin,  
Lacton 288.  
— dihydronaphthophen-  
oxazin 309.  
— methyl-dihydronaphtho-  
phenoxazin 309.  
Oxydiphenyl-carboxyphenyl-  
imidazolidin, Lacton vgl.  
660.  
— formamidin vgl. 361.  
— isoxazol 222.  
— oxazolin vgl. 120.  
Oxy-ditoluidinophenazoxo-  
niumhydroxyd 416.  
— endoxytriazolin vgl. 779.  
Oxyfurazan-carbonsäure 718.  
— carbonsäureamid 718.  
— carbonsäureamidin 718.  
— essigsäure 719.  
Oxyfuryl-piperidyläthan 104.  
— pyrazol vgl. 604.  
— pyridyläthan 114.  
— pyrimidincarbonsäure 719.  
— pyrimidylessigsäureäthyl-  
ester 720.  
Oxy-homopiperonylchinolin  
452.  
— hydrastinin 504.  
Oxyhydrazine der Hetero-  
klasse 1 O, 1 N 453.  
Oxyhydrochinonchinolin  
526.  
Oxyhydroxylamine der He-  
teroklasse 1 O, 1 N 451.  
— der Heteroklasse 3 O, 1 N  
554.

- Oxyimino-bromdimethoxy-  
 methylendioxyphenyl-  
 isoxazolin 554 Anm.  
 — dimethoxy-methylendioxy-  
 phenylisoxazolin 554  
 Anm.  
 — dimethoxyphenylisox-  
 azolin 451 Anm.  
 — methoxyphenylisoxazolin  
 451 Anm.  
 — methylendioxyphenyl-  
 isoxazolin 553 Anm.  
 Oxyindazylbenzoesäure,  
 Lacton 657.  
 Oxyisobutyl-furazanoxyd,  
 Salpetrigsäureester 603.  
 — furoxan, Salpetrigsäure-  
 ester 603.  
 Oxy-isocaproylprolin, Lacton  
 258, 259.  
 — isokotarnin 518.  
 — isopilocarpininsäure 689.  
 Oxyisoxazol-carbonsäure-  
 äthylester 331, 332.  
 — carbonsäurehydroxylamid  
 331.  
 — dicarbonsäure 330.  
 — dicarbonsäurediäthylester  
 330.  
 Oxy-kodein vgl. 134.  
 — kotarnin 518.  
 — leukazon 773.  
 — merochinen 290.  
 Oxymethoxy-aminodimethyl-  
 phenazononiumhydroxyd  
 423, 424.  
 — aminodimethylphenoxazin  
 423.  
 — anilinoxanthylbenzoe-  
 säure, Lactam 308.  
 — anthranilcarbonsäure 329.  
 Oxymethoxybenzal- s. Va-  
 nillal.  
 Oxymethoxy-benzoxazolon  
 298.  
 — dimethylbenzoxazol 126.  
 — dimethylbenzoxazolon 299.  
 Oxymethoxymethylendioxy-  
 aporphin 488.  
 — chinolin 486.  
 — methyldihydroisochinolin  
 477.  
 — methyltetrahydroisochino-  
 lin 475.  
 Oxymethoxy-oxomethyl-  
 benzoxazincarbonsäure  
 354.  
 — phenylisoxazol 292.  
 Oxymethyl-acetyloxidiazin  
 vgl. 701.  
 — äthenylbenzamidoxim 611,  
 612.  
 — äthylimidazylbittersäure,  
 Lacton 632.  
 — äthylisoxazol 162.  
 Oxymethyl-aminoäthyl-  
 piperonal 474.  
 — aminomethylphenyl-  
 pyrazolylessigsäure,  
 Lactam 783.  
 — benzalrhodanin 304.  
 — benzaltolamidinsulfon-  
 säure, Anhydrid 743.  
 — benzenylbenzamidoxim  
 614.  
 — benzisaldoxim 105; s. a.  
 104.  
 — benzooxazin vgl. 111.  
 — benzoxazol 110, 111, 193.  
 — benzthiazolyldiphenyl-  
 amin 377.  
 — benzylfurylpyrimidin 657.  
 — benzyliisoxazol 211.  
 — carboxybenzylisoxazol 347.  
 — chinolylphthalid 297.  
 — chinoxalonoxyd vgl. 702.  
 — chinoxalylbenzoesäure,  
 Lacton 659.  
 — cumarazin vgl. 111.  
 — dibenzophenoxazin 89, 90.  
 — dihydroacridylbenzoe-  
 säure, Lacton 230.  
 — dihydrobenzooxazin vgl.  
 107.  
 — dihydrochinolincarbon-  
 säure, Lacton 212.  
 — dihydrodibenzophenoxazin  
 85.  
 — dioxidiazol vgl. 736.  
 Oxymethylendioxy-chinaldin  
 482.  
 — dihydroisochinolinmethyl-  
 betain 474.  
 — methylchinolin 482.  
 — methyldihydroisochinoli-  
 niumhydroxyd 474.  
 — methylisochinoliniumhydr-  
 oxyd 477.  
 — methyltetrahydroisochino-  
 lin 486.  
 — oxomethylisochindolin-  
 carbonsäure vgl. 532.  
 — phenäthylchinolin 482.  
 Oxymethyl-furylpyrimidin  
 650.  
 — hexylbenzoxazol 113.  
 — isobenzaldoxim 105; s. a.  
 104.  
 — isopropylbenzalrhodanin  
 304.  
 — isopropylformylbenzal-  
 rhodanin 311.  
 — isoxazol 157.  
 — isoxazolcarbonsäureäthyl-  
 ester 336.  
 Oxymethylmercapto-benzyl-  
 diphenyltriazolin 776.  
 — diphenylbenzyltriazolin  
 776.  
 — diphenyltolyltriazolin 776.  
 Oxymethylmercapto-tolyl-  
 diphenyltriazolin 776.  
 — triphenyltriazolin 775.  
 Oxymethyl-naphthooxazol-  
 sulfonsäure 357.  
 — oxdiazolcarbonsäure,  
 Lacton 753.  
 — oxdiazolincarbonsäure,  
 Lacton 752.  
 — oximinoäthylloxidiazin vgl.  
 701.  
 — oxoäthyltetrahydrofuryl-  
 methylhydantoin 689.  
 — phenoxazon 331.  
 Oxymethylphenyl-benziso-  
 aldoxim 107.  
 — benzoxazol 119.  
 — isobenzaldoxim 107.  
 — oxazol 210.  
 — oxdiazin 611.  
 — oxdiazolpropionsäure 717.  
 Oxymethyl-phthalidyl-  
 chinolin 297.  
 — phthalylphenoxazin 309.  
 — picolinsäure, Lacton 186  
 — pyrazolylbenzoesäure,  
 Lacton 655.  
 — pyrazolylcrotonsäure,  
 Lacton 641.  
 — saccharin 173.  
 — thiazol 158.  
 — thiazolcarbonsäure 337.  
 — thiazolcarbonsäureäthyl-  
 ester 338.  
 Oxynaphthalin-azomethyl-  
 isoxazol 256.  
 — thionthiazolinindolignon  
 311.  
 Oxynaphtho-furazan 612.  
 — oxdiazol 612.  
 — thiazol vgl. 114.  
 Oxynaphthyl-methylen-  
 rhodanin 305.  
 — methylformisaldoxim 2.  
 — methylisoformaldoxim 2.  
 Oxynitro-dibenzophenoxazin  
 88.  
 — dihydrodibenzophenoxazin  
 84.  
 — methyldibenzophenoxazin  
 89.  
 — phenyl-naphthooxazolsul-  
 fonsäure 358.  
 Oxy-oxazolin vgl. 94.  
 — oxdiazindicarbonsäuredi-  
 äthylester 721.  
 — oxdiazolcarbonsäure 718.  
 — oxdiazolylessigsäure 719.  
 — oxidomethylphen-  
 anthrenochinoxalin 615.  
 Oxyoximinodimethylcyclo-  
 hexenyl-acetisoxim 4.  
 — benzisaldoxim 26.  
 — isocetoxim 4.  
 — isobenzaldoxim 26.

Oxyoximino-dimethylcyclohexenylnitroisobenzaldoxim 29, 30, 32.  
 — indenyldioximinohydrindylidenmethan, Anhydrid 284.  
 Oxyoxamine  
 der Heteroklasse 1 O, 1 N 435.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 536.  
 — der Heteroklasse 3 O, 1 N 552.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 733.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 759.  
 Oxyoxocarbonsäuren  
 der Heteroklasse 1 O, 1 N 352.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 532.  
 Oxyoxo-indenylloxoximino-hydrindylidenmethan, Anhydrid 283.  
 — isindolinypropionsäure, Lacton vgl. 276.  
 — methylindoloxazin 702.  
 — phenylacetyldihydrobenzoxazin vgl. 294.  
 — phenyldihydrobenzoxazin vgl. 294.  
 Oxyoxosulfonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 360.  
 Oxyoxotrimethyltetrahydrofuranopyridin 168.  
 Oxyoxoverbindungen  
 der Heteroklasse 1 O, 1 N 289.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 518.  
 — der Heteroklasse 3 O, 1 N 543.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 690.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 757.  
 — der Heteroklasse 1 O, 3 N 787.  
 — der Heteroklasse 2 O, 4 N 804.  
 Oxyoxymethyltriazolincarbonsäure, Lacton vgl. 783.  
 Oxyoxyphenoxy-diäthylaminophenoxazon 425.  
 — dimethylaminophenoxazon 424.  
 — dimethylaminophenoxazoncarbonsäuremethyl-ester 447.  
 Oxy-pentenylnicotinsäure, Lacton 211.  
 — phenoxazon 127, 128; s. a. 870.  
 — phenoxazonoxyd 128.

Oxy-phenthiazin 115.  
 — phenthiazon 130.  
 Oxyphenyl-acetylhydrazinomethylphenylbenzoxazol 453.  
 — äthylfurazanoxyd, Salpetersäureester 612.  
 — äthylfuroxan, Salpetersäureester 612.  
 — äthylstyrylfurazan 615.  
 — äthylstyryloxidiazol 615.  
 — benzalrhodanin 274.  
 — benzophenoxazim 382.  
 — benzoxazol 117.  
 — benzthiazol 118.  
 — benzyloxazol 223.  
 — benzyloxazol 224.  
 — camphoformenaminicarbonsäure, Lacton 279.  
 — chlorphenylisoxazol 223.  
 — difuryldihydrobenzochinoxalin 749.  
 — furazan 646.  
 — furazanoxyd 646.  
 — furoxan 646.  
 — furylpyrazol vgl. 604.  
 — furylpyrimidin 656.  
 — isoxazol 200, 202.  
 — isoxazolidon 194.  
 — oxidiazol 644, 646.  
 — oxidiazoloxyd 646.  
 — oxidiazolpropionsäure 716, 717.  
 — oximinobenzyloxidiazin 702.  
 Oxyphenylpropylidenbis-hydrokotarnin 769.  
 — methoxymethylendioxy-methyltetrahydroisochinolin 769.  
 — methylmethoxymethylen-dioxytetrahydroisochinolin 769.  
 Oxyphenyl-rhodanin 244.  
 — thiazol 203.  
 — thionthiodiazolinylmercaptoazonaphthalin 697.  
 — thiotetrahydrochinazolin, Anhydrid 593.  
 — tolylbenzamidin vgl. 365.  
 Oxyphthalidyl-chinaldin vgl. 297.  
 — picolin vgl. 294.  
 Oxy-phthalimidinpropionsäure, Lacton vgl. 276.  
 — phthalylphenoxazin 309.  
 — phthalylphenoxazinsulfonsäure 360.  
 — picolylphthalid vgl. 294.  
 — propylnicotinsäure, Lacton 196.  
 — prune 447.  
 — pyrroleninyldenphthalin 116.  
 — styrylisoxazol 212.

Oxy-styrylnaphthothiazol 123.  
 — sulfamidphenylfluoron 494.  
 — sulfodimethylaminobenzo-phenthiazon 450.  
 Oxy-sulfonsäuren  
 der Heteroklasse 1 O, 1 N 357.  
 — der Heteroklasse 3 O, 1 N 552.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 725.  
 Oxytetrahydro-chinolinessigsäure, Lacton vgl. 211.  
 — naphthylmorpholin 7.  
 Oxy-thiodiazolsulfonsäure 725.  
 — thiodiphenylamin 115.  
 — thionphenylthiodiazolinylmercaptoazonaphthalin 697.  
 — toluidinotolylphenoxazim 416.  
 — toluolazomethylisoxazol 256.  
 — toluolsulfonylhydrazinobenzoessäure, Anhydrid 638.  
 — tolylisoxazol 208.  
 — tolylisoxazolidon 196.  
 — tolyloxidiazol 649.  
 — triaminophenthiazin 416.  
 Oxytrimethyl-dihydrooxazin vgl. 95.  
 — methylendioxyphenylpiperidin 474.  
 — oxidiazin 602.  
 — oxymethylidihydropyridincarbonsäure, Lacton 168.  
 Oxytriphenyl-oxazolin 123.  
 — pyrazolidonisobuttersäure, Lacton 684.  
 Oxyverbindungen s. Monoxyverbindungen, Dioxyverbindungen usw.

## P.

Papaverinsäureanhydrid 313.  
 Paraldimin 460.  
 Parathiazin (Bezeichnung) 16.  
 Paroxazin (Bezeichnung) 16.  
 Pentamethylendiamindsulfon 739.  
 Pentamethyl-isopropyltetrahydrooxaziniumhydroxyd 12.  
 — leukothioninbishydroxymethylat 395.  
 — tetrahydrooxaziniumhydroxyd 10.  
 Penta-oxy-verbindungen der Heteroklasse 2 O, 1 N 503.  
 — xanthylpyridincarbon-säure, Lacton 526.

- Penthiazol (Bezeichnung) 15.  
 Pentoxazol (Bezeichnung) 15.  
 Pentyl- s. Amyl-.  
 Perinaphthylen- s. Naphthyl-  
 len-.  
 Persulfocyan-glykolsäure 616.  
 — säure 665.  
 Persulfocyan-säure-diäthyl-  
 ester 616.  
 — dibenzylester 616.  
 — dimethylester 616.  
 Phenacyl-carbonylsalicyl-  
 amid 263.  
 — furazanoxyd 652.  
 — furoxan 652.  
 — furoxanoxim 652.  
 — furoxanoximacetat 653.  
 — hydrohydrastinin 507.  
 — hydrokotarnin 520.  
 — saccharin 173.  
 Phenäthnylbenzamidoxim  
 593.  
 Phenäthylidenbenzamidoxim  
 582.  
 Phenäthyl-phenacetamidin  
 594.  
 — pseudothiohydantoin 236.  
 Phenanthrazoxoniumhydr-  
 oxyd 92.  
 Phenanthreno-furazan 596.  
 — oxazol 80.  
 — oxazolonanil 225.  
 — oxazolthion 225.  
 — oxdiazol 596.  
 Phenanthro- s. Phenanthreno-.  
 Phenanthroxazin 92.  
 Phenazonoxyd vgl. 580.  
 Phenazoxin 62.  
 Phenazonox 115.  
 Phenazthion 115.  
 Phenazthioniumhydroxyd 65.  
 Phenetidinomethyloxazolin  
 145.  
 Phenmorpholin 34.  
 Phenmorpholon 190.  
 Phenmorpholon-allylimid 191.  
 — anil 191.  
 — carbonsäure 344, 345.  
 — carbonsäureäthylester 345.  
 — carbonsäureamid 344, 345.  
 — carbonsäuremethylester  
 344, 345.  
 — carbonsäuremethylester-  
 essigsäure 344.  
 — carbonsäuremethylester-  
 essigsäureäthylester 344.  
 — chloranil 191.  
 — isobutylimid 190.  
 — naphthylimid 191.  
 Phenochinoxanthon 227.  
 Phenocyanin VS 425.  
 Phenoxazim 372; s. a. 217.  
 Phenoxazin 62.  
 Phenoxazinchinon 127; s. a.  
 870.  
 Phenoxazindisulfonsäure 356.  
 Phenoxazon 115.  
 Phenoxazonimid s. Phen-  
 oxazim.  
 Phenoxy-äthylsaccharin 173.  
 — benzoxazol 108.  
 — brommaleinsäureanhydrid  
 291.  
 — diphenyloxazol vgl. 120.  
 — methylbenzoxazol 110.  
 — methylphenyloxazol vgl.  
 114.  
 — phenyloxazol vgl. 113.  
 Phentiazim 373.  
 Phentiazin 63.  
 Phentiazincarbon-säure-  
 äthylester 66.  
 — amid 66.  
 — anilid 66.  
 — chlorid 66.  
 — dinaphthylamid 67.  
 — diphenylamid 66.  
 — phenylester 66.  
 — phenylnaphthylamid 66.  
 Phentiazin-dioxyd 65.  
 — oxyd 65.  
 — oxydazoresorcin 454.  
 Phentiazon 115.  
 Phentiazonimid vgl. 217.  
 Phenylacetisooxim 4.  
 Phenylacetyl-furazan 654;  
 s. a. 870.  
 — mercaptothiodiazolthion  
 695.  
 — oxdiazol 653, 654; s. a. 870.  
 Phenylacetoxy-benzaloxazo-  
 lon 296, 297.  
 — benzalrhodanin 302.  
 Phenylacetylamino- s. Acetyl-  
 anilino-.  
 Phenylacetyl-furylpyrazolon  
 639.  
 — hydrazinooxymethyl-  
 phenylbenzoxazol 453.  
 — hydroxylamin vgl. 93.  
 — indolylmethylenoxazol  
 659.  
 — isoxazol 213.  
 — mercaptothiodiazolthion  
 695.  
 — phenylenisoharnstoff vgl.  
 365.  
 — phenylenisothioharnstoff  
 vgl. 365.  
 — pseudothiohydantoin 239.  
 — thiodiazol 652.  
 — thiodiazolsemicarbazol  
 652.  
 Phenyläthoxy-acetimino-  
 thiodiazolin 691.  
 — benziminiothiodiazolin 691.  
 — oxdiazolon 690.  
 — oxdiazolthion 690.  
 — phenylisoxazol 120.  
 — phenylisoxazolin 120.  
 Phenyläthoxy-phenyloxidiazol  
 614.  
 — thiodiazolon 690.  
 — thiodiazolthion 693.  
 Phenyläthyl- s. a. Äthyl-  
 phenyl-, Phenäthyl-.  
 Phenyläthylamino-mercapto-  
 thiodiazolthion 698.  
 — phenylmercaptothiodi-  
 azolthion 696.  
 Phenyläthylen-isoharnstoff  
 136.  
 — isothioharnstoff 137.  
 Phenyläthyliden- s. Phen-  
 äthyliden-.  
 Phenyläthyl-mercapto-  
 thiodiazolthion 695.  
 — nitrosaminophenylmer-  
 captothiodiazolthion 696.  
 — oxdiazolon 631.  
 — pseudothiohydantoin 251.  
 Phenylalanincarbon-säure-  
 anhydrid 268.  
 Phenylamino- s. a. Amino-  
 phenyl-, Anilino-.  
 Phenylamino-glyoximperoxyd  
 646.  
 — mercaptothiodiazolthion  
 698.  
 — methylphenylmercapto-  
 thiodiazolthion 696.  
 — methylpyrazolyloxyessig-  
 säure, Lactam 783.  
 — naphthylmercaptothiodi-  
 azolthion 696.  
 — oxdiazolon 666.  
 — oxodihydrothiodiazin vgl.  
 732.  
 — phenylisoxazol 380.  
 — phenylmercaptothiodiazol-  
 thion 696.  
 — phenyloxidiazol 730.  
 — thiodiazolon 669.  
 Phenylanilino-benzophen-  
 thiazim 403.  
 — methylthiodiazolin 622.  
 — nitrophenylthiodiazolin  
 641.  
 — oxdiazolon 666.  
 — phenoxazim 390.  
 — phenyliminothiodiazolin  
 671.  
 — styrylthiodiazolin 650.  
 — thiodiazolon 670.  
 — thiodiazolonanil vgl. 732.  
 — thiodiazolthion 676.  
 Phenylanisal-aminomercapto-  
 thiodiazolthion 699.  
 — isoxazol 296.  
 — oxazol 296.  
 — rhodanin 303.  
 Phenyl-anisaloaloxim 105.  
 — anthranil 72.  
 — arsenigsäurebrenzcatechin-  
 ester 811.

Phenyl-arsinigsäurephenylen-  
ester 810.  
— aziminophenylmercapto-  
thiodiazolthion 697.  
Phenylbenzal-aminomercapto-  
thiodiazolthion 698.  
— isoxazon 225.  
— oxazon 225.  
— pseudothiohydantoin 271.  
— rhodanin 273.  
— sultim 72.  
Phenyl-benzaminophenyl-  
oxdiazol 730.  
— benziminothiodiazolin 626.  
— benzisocaldoxim 23.  
— benzisothiazoldioxyd 72.  
— benzisoxazol 71, 72.  
— benzisoxazolin 70.  
— benzochinolindicarbon-  
säureanhydrid 284.  
— benzoxazin 75.  
— benzophenonoximcarbon-  
säure, Anhydrid 229.  
— benzophenthiazim 381, 382.  
— benzothiazin 74, 75.  
— benzoxazol 72.  
— benzoxazolcarbonsäure-  
methylester 326.  
— benzoylenisothiosemi-  
carbaid 681.  
Phenylbenzoyl-hydroxylamin  
vgl. 104.  
— isoxazon 280.  
— isoxazonoxim 281.  
— mercaptothiodiazolthion  
695.  
— oxdiazol 658.  
— oxophenyliminothi-  
azolidin 674.  
— oxyfurylpyrazol 604.  
— oxyphenyloxidiazol 613,  
614.  
— thiodiazol 658.  
Phenyl-benzthiazol 74.  
— benzthiazolonimid 184.  
— benztiazolinoxyd vgl. 774.  
— benztiazolylmercapto-  
thiodiazolthion 697.  
Phenylbenzyl-bromphenyl-  
endthiotriazolin 777.  
— isoxazol 79.  
— isoxazon 223.  
— isoxazonimid 223.  
— mercaptothiodiazolthion  
695.  
— methylenothiotriazolin  
773.  
— nitrophenyloxidiazolidon  
640.  
— oxazol 79.  
— oxazon 224.  
— oxdiazol 593.  
— oxdiazolin 582.  
— oxdiazolon 649.  
— thiazolonbenzylimid 205.

Phenylbisacetamino-phen-  
oxazin 409.  
— phenthiazim 409.  
Phenylbisdimethylamino-  
phenylbenzoxazin 407.  
Phenylbismethylendioxy-  
phenylimidazol 767.  
— triazol 792.  
Phenyl-bisoxomethylisoxazo-  
linylmethan 755.  
— bisphenyliminothiodiazo-  
lidin 671.  
— bithienylindolylmethan  
750.  
— brombenzoyldithiocarb-  
azinsäureäthylester 606.  
— bromopiansäureisoxim 329.  
— bromphenylbenzylendo-  
thiotriazolin 606.  
— bromphenyldiiminothi-  
diazolidin 662.  
— bromsaccharin 175.  
— cantharidinimid 259.  
Phenylcarbaminyl- s. Anilino-  
formyl-.  
Phenylcarbonylsalicylamid  
263.  
Phenylcarboxy-äthyliden-  
oxazon 347.  
— glycinanhydrid 245.  
— glycylglycin, Anhydrid  
246.  
— naphthylidihydrooxdiazin  
712.  
— phenyloxidiazol 712.  
Phenylchlor-anilinomethyl-  
thiodiazolin 622.  
— methyloxazolidon 145.  
— methylthiodiazolidonanil  
622.  
— phenyliminomethylthiodi-  
azolidin 622.  
— phenylisoxazon 223.  
— phenyloxidiazol 588.  
Phenylchrysenoxazol 92.  
Phenylcinnamal-aminomer-  
captothiodiazolthion 699.  
— isoxazon 227.  
— oxazon 227.  
— rhodanin 278.  
Phenyl-cumazonsäure 326.  
— cuminaloxazon 226.  
— cuminisocaldoxim 37.  
— cyanbenzyloxidiazol 712.  
— cyanfuryltriazol 788.  
— cyanharnstoff 682 Anm.  
— desoxyberberin 495.  
— diacetoxybenzaloxazon  
305.  
— diaminophenylmercapto-  
thiodiazolthion 696.  
— dibenzylaminonitrophenyl-  
thiodiazolin 727.  
— dichlormethyloxidiazolin  
561.

Phenyldifuryldihydrobenzo-  
chinoxalin 748.  
Phenyldihydro-berberin 495.  
— naphthoxazin 82.  
— oxazin 50.  
— thiazin 50.  
Phenyldimethoxy-benzal-  
oxazon 305.  
— dimethylaminoäthyl-  
piperonylphthalazon 759.  
— methoxydimethylamino-  
äthylpiperonylphthal-  
azon 759.  
— methoxyvinylpiperonyl-  
phthalazon 757.  
— phenylisoxazol 132.  
— phenyloxazol 133.  
— vinylpiperonylphthalazon  
757.  
Phenyldimethyl-äthyl-  
pyrazolopyron 643.  
— aminobenzalisoxazon  
430.  
— aminobenzalrhodanin 434.  
— aminobenzophenoxazin  
405.  
— phenyloxidiazol 594.  
— pyrazolopyron 642.  
— rhodanin 252.  
— triazoloxyd vgl. 773.  
Phenyldioxy-äthylloxazolidin  
251.  
— benzalthiazolidin 272.  
— cinnamalthiazolidin 277.  
— dichlormethyloxazolidin  
250.  
— dimethyloxazolidin 252.  
— isobutylmorpholin 253.  
— isopropyloxazolidin 253.  
— methyloxazolidin 249.  
— methylthiazolidin 250.  
— morpholin 248, 249.  
— oxazolidin 232, 245.  
— piperonyldienthiazolidin  
542.  
— propyloxazolidin 253.  
— salicylalthiazolidin 301.  
— tetrahydrothiazin 248.  
— thiazolidin 238.  
— thiazolidyllessigsäure 349.  
Phenyl-diphenyltriazolyl-  
oxdiazol 806.  
— dithionthiodiazolidin 678.  
Phenylen-aminooxyphenox-  
azin 745.  
— bisdiazosulfid 900.  
— dibenzthiazol 748.  
Phenylendthiothiodiazolin  
739.  
Phenylen-isoharnstoff 177.  
— isothioharnstoff 182.  
— oxyaminophenoxazin 745.  
— oxymethylphenoxazin  
747.  
— oxyphenoxazin 746.

- Phenylthiophosphorsäure-phenylesterdiamid 810.  
 Phenyl-formylhydroxylamin vgl. 93.  
 — furazan 574.  
 — furazancarbonsäure 710.  
 — furazanoxyd 575.  
 — furfuraldehydin 579.  
 — furfurisaldoxim 463.  
 Phenylfurfuryliden-amino-mercaptothiodiazolthion 699.  
 — imidazolon 657.  
 — isoxazon 506.  
 — oxazon 506.  
 — rhodanin 515.  
 Phenylfuroxan 575.  
 Phenylfuryl-dihydronaphthotriazin vgl. 778.  
 — oxdiazol 742.  
 — pyrazolon 639.  
 — pyrimidon 656.  
 — triazolcarbonsäure und Derivate 788.  
 — triazolthiocarbonsäureamid 788.  
 Phenyl-glycincarbonsäureanhydrid 245, 266.  
 — glykolyglycin, Lacton 248.  
 Phenylhydrazino-benzoxazol 178.  
 — dimethylxanthylbenzoesäure, Anhydrid 231.  
 — methylthiazolin 148.  
 — phenyldithiodiazoloxyd 752.  
 — phenyloxidiazolon 666.  
 — phenylthiodiazolon 671.  
 — phenylthiodiazolthion 677.  
 — xanthylbenzoesäure, Anhydrid 230.  
 Phenylhydrazono-phenyldithiodiazolidinoxyd 752.  
 — phenylpyranotriazol vgl. 783.  
 — thionphenylthiodiazolidin 677.  
 Phenyl-hydrokotarnin 482.  
 — hydroxylaminomethylpentanonisoximphenyläther vgl. 450.  
 Phenylimino-anilinomethylthiodiazolin 669.  
 — anilinophenylthiodiazolin 671.  
 — anisoyloxidiazolin 703.  
 — benzisothiazolindioxyd 171.  
 — benzolazophenylthiodiazolin 734.  
 — benzoyloxidiazolin 681.  
 — diessigsäureanhydrid 249.  
 — dihydrobenzooxazin 187; s. a. 191.  
 Phenylimino-dihydrobenzothiazin 188.  
 — dimethylthiodiazolin 630.  
 — diphenyloxidiazolin 646.  
 — diphenylthiodiazolidin 640.  
 Phenyliminomethyl-oxdiazolin 627.  
 — phenyloxidiazolin 627.  
 — phenylthiodiazolidin 622.  
 — tetrahydrothiazin 152.  
 — thiodiazolin 626, 630.  
 Phenyliminophenyl-nitrophenylthiodiazolidin 641.  
 — oxdiazolin 624.  
 — styrylthiodiazolidin 650.  
 — tetrahydrothiazin 143, 196.  
 — thiodiazolin 645, 648.  
 Phenylimino-pyridylthiodiazolin 784.  
 — thiodiazolin 624, 625.  
 — thionnaphthylthiodiazolidin 677.  
 — thionphenyldithiazolidin 513.  
 — thionphenylthiodiazolidin 676.  
 — thionthiodiazolidin 676.  
 — thiontolylthiodiazolidin 677.  
 — toluylloxidiazolin 682.  
 — trimethyltetrahydrothiazin 154.  
 Phenyl-indolylmethylensoxazon 659.  
 — indoxazen 71.  
 — indoxazendisulfonsäure 357.  
 — isatogen vgl. 222.  
 — isoacetoxim 4.  
 — isonanisaldoxim 105.  
 — isobenzaldoxim 23.  
 — isobutylidenoxazon 214.  
 — isocuminaldoxim 37.  
 — isofurfuraldoxim 463.  
 — isonitrosofurylpyrazolon 681.  
 — isopiperonaloxim 540.  
 Phenylisopropylphenylmethyloxidiazolyltriazol 806.  
 — oxazol 80.  
 — phenyloxidiazolyltriazol 806.  
 Phenyl-isosalicylaldoxim 104.  
 — isoxazol 56.  
 — isoxazolcarbonsäure 323.  
 — isoxazolcarbonsäureäthylester 324.  
 — isoxazolinylbenzoesäure 326.  
 — isoxazon 200, 202.  
 Phenylisoxazon-acetimid 200, 202.  
 — benzimid 202.  
 Phenyl-isoxazonimid 199, 201.  
 — isozimtdoxim 48.  
 Phenyljodmethylmercaptomethylthiodiazolin 602.  
 — thiazolidin 140.  
 — thiodiazolin 601.  
 Phenylmercapto-dimethylthiodiazolin 623.  
 — methyläthylthiodiazolin 623.  
 — methylthiodiazolin 622.  
 — phenyliminothiodiazolin 676.  
 — phenylthiodiazolthion 695.  
 — thiodiazolin 621.  
 — thiodiazolon 676.  
 — thiodiazolthion 678.  
 Phenylmethoxy-acetoxylbenzaloxazon 306.  
 — benzaloxazon 296.  
 Phenylmethoxyphenyl-isoxazol 120.  
 — isoxazonlin 120.  
 — methylloxidiazolyltriazol 807.  
 — oxazol 121.  
 — oxdiazol 613, 614.  
 — phenyloxidiazolyltriazol 807.  
 Phenylmethyl-äthyltriazoloxyd vgl. 773.  
 — aminomercaptodithiazolthion 698.  
 — aminomethylpyrazolyloxyessigsäure, Lactam 783.  
 — aminothiodiazolon 670.  
 — biazolin 561.  
 Phenylmethylendioxy-oxotetrahydroisochinolin 504.  
 — phenyltolyleyanpyridin 528.  
 — phenyltolylnicotinsäurenitril 528.  
 — phenyltolylpyridincarbonsäurenitril 528.  
 — styrylpyridin 468.  
 Phenylmethyl-endothiothiodiazolin 740.  
 — furfurylidenpyrazolon 650.  
 — furylpyrazolin 567.  
 Phenylmethylmercapto-oxidiazolon 690.  
 — phenyliminothiodiazolin 692.  
 — thiodiazolin 600.  
 — thiodiazolon 692.  
 — thiodiazolthion 695.  
 — tolyliminothiodiazolin 692.  
 Phenylmethyl-methyloxidiazolyltriazol 805.  
 — oxdiazolin 561.  
 — oxdiazolon 626.  
 — oxdiazolonanil 627.  
 — oxdiazolonimid 627.



Phenylmethyl-oxdiazolthion 628.  
 — oxyphenylpyrazolcarbonylsäure, Lacton 655.  
 — phenyloxidiazolyltriazol 805.  
 — phenyltriazolyloxidiazol 805.  
 — piperonylidenpyrazolon 753.  
 — pseudothiohydantoin 250.  
 — pyrazolofurazan 794.  
 — pyrazolonazobenzolazomethylphenylisoxazol 454.  
 — rhodanin 251.  
 — thiazolonanil 161.  
 — thiodiazolidonanil 622.  
 — triazolcarbonylsäureoxyd vgl. 787.  
 — triazoloxyd vgl. 772.  
 Phenylmorpholin 6.  
 Phenyl-naphtho-cinchomeron-säureanhydrid 284.  
 — dihydrooxazin 82.  
 — isoxazin 82.  
 — oxazol 82.  
 — thiazol 82.  
 Phenyl-naphthyl-äthylenisothioharnstoff 138, 139.  
 — aminothiodiazolon 670.  
 — carbonylisothioharnstoff 232.  
 — oxidiazol 598.  
 — oxidiazolon 647.  
 — oxidiazolthion 647.  
 Phenyl-nitro-benzalaminomercaptothiodiazolthion 698.  
 — benzal-pseudothiohydantoin 272.  
 — benzalrhodanin 274, 275, 276.  
 — isobenzaldoxim 29, 30.  
 — nitrophenylbenzoxoxazin 581.  
 — nitrophenylbenzoxdiazin 581.  
 Phenyl-nitrophenyl-benzylloxidiazolidon 640.  
 — isoxazol 77.  
 — oxazol 78.  
 — oxidiazol 588.  
 — thiodiazolidonanil 641.  
 Phenyl-nitro-saccharin 175.  
 — saccharinanil 176.  
 Phenyl-nitrosaminothiodiazol 726.  
 — nitrosofurylpyrazolon 681.  
 — opiansäureisoxim 329.  
 — oxazin 57.  
 — oxazol 57.  
 — oxazolidin 35.  
 — oxazolidon 136.  
 — oxazolin 47.  
 — oxidiazol 574.

Phenyloxidiazolcarbonylsäure 710.  
 Phenyloxidiazolcarbonylsäure-äthylester 709, 710.  
 — amid 710.  
 — benzylester 710.  
 — chlorid 710.  
 — methylester 710.  
 Phenyloxidiazolon 624, 644, 646.  
 Phenyloxidiazolon-anil 624.  
 — carbonylsäureäthylester 719.  
 — imid 646.  
 — oxyd 646.  
 — tolylimid 644.  
 Phenyl-oxdiazolthion 645.  
 — oxidiazolypropionsäure 710.  
 — oxidodiphenylphthalazon 660.  
 Phenyloximinobenzyl-isoxazon 281.  
 — isoxazonoxim 281.  
 Phenyloxy-aminodihydrothiodiazin 679.  
 — benziminothiodiazolidin 669.  
 — carboxymethyliminooxazolidin 246.  
 — dihydrophthalazinyldiphenyloxyd 660.  
 — dimethylphenyliminothiodiazolidin 670.  
 — dimethylpyrazolinylmorpholin 8.  
 — iminooxazolidin 666.  
 — iminotetrahydrothiodiazin 679.  
 — iminothiodiazolidin 669.  
 — indolinyldenisoaxazon 688.  
 — methylfurfurylidenpyrazolin 650.  
 — methyliminothiodiazolidin 670.  
 — methylpyrazolinyldenhydrazinobenzolazomethylphenylisoxazol 454.  
 — naphthyliminothiodiazolidin 670.  
 — oxazolidylidenglycin 246.  
 — oxazolidylidenglycylglycin 246.  
 Phenyloxoximinofurylpyrazolin 681.  
 — imidazolincarbonylsäureanilidoxyd vgl. 721.  
 Phenyloxophenylhydrazonoxidiazolidin 666.  
 — thiodiazolidin 671.  
 Phenyloxophenyliminodithiazolidin 510.  
 — furylpyrrolidin 261.  
 — oxidiazolidin 666.  
 — tetrahydrothiazin 248.

Phenyloxy-phenyliminothiodiazolidin 669, 670.  
 — thionthiodiazolidin 676.  
 Phenyloxy-benzalhydrazin-phosphinsäure, Anhydrid 810.  
 — benzalisoaxazon 295.  
 — difuryldihydrobenzochinoxalin 749.  
 — furylpyrazol vgl. 604.  
 — glyoximperoxyd 646.  
 — isocaproylglycin, Lacton 253.  
 — methylisobenzaldoxim 107.  
 — methylphenyloxidiazol 614.  
 — naphthylmethylenisoxazon 298.  
 Phenyloxyphenyl-cyandihydrobenzoxazin 329.  
 — dihydrobenzoxazin-carbonsäurenitril 329.  
 — oxidiazol 613, 614.  
 — oxidiazolin 613.  
 Phenylphenacyl-furazanoxim 658.  
 — furazanoximbenzoat 658.  
 — oxidiazoloxim 658.  
 — oxidiazoloximbenzoat 658.  
 Phenyl-phenanthrenooxazol 90.  
 — phenoxazin 372.  
 — phenthiazin 373.  
 — phenyläthylenisodithiobiuret 516.  
 — phenylenisoharnstoff 178.  
 — phenylenisothioharnstoff 183, 184.  
 Phenylphenylhydrazinodithiodiazoloxym 752.  
 — oxidiazolon 666.  
 — thiodiazolon 671.  
 — thiodiazolthion 677.  
 Phenylphenylhydrazonodithiodiazolidinnoxym 752.  
 — pyranotriazol vgl. 783.  
 — thionthiodiazolidin 677.  
 Phenylphenylimino-methyl-oxdiazolin 627.  
 — methylthiodiazolidin 622.  
 — nitrophenylthiodiazolidin 641.  
 — oxidiazolin 624.  
 — styrylthiodiazolidin 650.  
 — tetrahydrothiazin 143.  
 — thiondithiazolidin 513.  
 — thionthiodiazolidin 676.  
 Phenylphenyl-isopropylphenyltriazolyloxidiazol 806.  
 — mercaptothiodiazolthion 695.  
 — methoxyphenyltriazolyloxidiazol 807.  
 — methyltriazolyloxidiazol 805.

Phenyl-phthalaldehydsäure-  
isoxim 319.

— phthalidylidenoxazon 517.

— piperonalisoxim 540.

Phenylpiperonyliden-amino-  
mercaptothiodiazolthion  
699.

— isoxazon 541.

— oxazon 541.

— pseudothiohydantoin 542.

— rhodanin 542.

Phenylpseudothiohydantoin  
235, 239.

Phenylpseudothiohydantoin-  
oxalylsäure 352.

— propionsäure 350.

Phenyl-pyridylisoxazol 593.

— pyridyloxazol 778.

— rhodanin 243, 267.

— rhodaninsäure 267.

— saccharin 172.

— saccharinanil 172.

— salicylalisoaxazon 295.

— salicylalrhodanin 302.

— salicylisoaldoxim 104.

— selenazonimid 206.

— senfölglykolid 238.

— senföloxyd 510.

— senfölsulfid 513.

Phenylstyryl-isoxazol 79.

— methylloxidiazolyltriazol  
806.

— oxazol 81.

— oxiazin vgl. 598.

— oxiazol 598.

— thiodiazolidonanil 650.

Phenyl-thiazol 56, 57.

— thiazoldiazohydroxyd 204.

— thiazolidin 3.

— thiazolidon 137.

— thiazolidonanil 137, 195.

— thiazolidonnaphthylimid  
138.

— thiazolin 48.

— thiazolon 203.

— thiazolonanil 156.

— thiazolonimid 204.

— thiazolonmethylimid 204.

— thiazolonnitrosimid 204.

— thiazolthion 206.

— thienylpyrazol 571.

— thienylpyrazolcarbonsäure  
708.

Phenylthio- s. a. Phenylmer-  
capto-.

Phenyl-thiodiazol 574.

— thiodiazolcarbonsäure 709.

Phenylthiodiazolon-acetimid  
648.

— allylimid 647.

— anil 645, 648.

— benzimid 626.

— bromanil 645.

— imid 647.

Phenyl-thiodiazolonmethyl-  
imid 647.

— thiodiazolthion 645.

— thiodiazolthionsulfonsäure  
725.

— thiondimethylthiodiazo-  
lidin 623.

— thionin 396.

Phenylthion-methyläthyl-  
thiodiazolidin 623.

— methylthiodiazolidin 622.

— thiodiazolidin 621.

— thiodiazolinylmercapto-  
benzolazonaphthol 697.

— thiodiazolinylthiohydr-  
oxylamin 698.

Phenyl-thiophenmorpholon  
220.

— thiothiazolidon 140.

— thiuret 508.

Phenyltolyl-äthylenisothio-  
harnstoff 138.

— carbonylisothioharnstoff  
231.

— oxdiazol 594.

— oxdiazolon 644, 647.

— oxdiazolthion 647.

— thiazolon 205.

— thiazolontolylimid 205.

— thiazolthion 206.

Phenyl-trimethoxybenzalox-  
azon 312.

— trimethylenisodithiobiuret  
513.

— ureidomethylphenmorpho-  
lincarbonsäureanilid 365.

— vanillalisoxazon 305.

— vanillalrhodanin 310.

— vanillinisoxim 125.

— veratraloxazon 305.

— xyldinothiodiazolon 670.

— zimtisoaldoxim 48.

Phosphorigsäurephenylen-  
esterchlorid 809.

Phosphorsäurephenylenester-  
chlorid 809.

Phthalaldehydsäure-azin, An-  
hydrid 685.

— oxim, Anhydrid 198.

Phthalamidsäuresulfimid 342.

Phthalid-anilinophthalimidin-  
spiran vgl. 280.

— diphenylimidazolidin-  
spiran vgl. 660.

Phthalidylchinaldin 227.

Phthalidyliden- s. a. Phtha-  
lyl-.

Phthalidyliden-benzochinal-  
din 231.

— bismethylindol 660.

— chinaldin 228.

— methylbenzochinolin 231.

— methylbenzthiazol 46.

— methylchinolin 228.

Phthalidyliden-methylnaph-  
thothiazol vgl. 508.

— methylpyridazin vgl. 656.

— phthalimidin 283.

— pyrrolenin 218.

Phthalidylmethylchinolin  
227.

Phthalonsäureoxim, Anhy-  
drid 346.

Phthalsäuresulfimid 341.

Phthalyl-furazan 683.

— furazanoxyd vgl. 755.

— furoxan vgl. 755.

Phthalylmethyl- s. a. Dioxo-  
hydrindyl-.

Phthalyl-methylbenzthiazol  
46.

— methylnaphthothiazol 69.

— phenoxazin 284.

— pseudodiphenylsulfo-  
carbazon 760.

Piaselenol 569.

Piazthiol 569.

Pikrylsaccharin 172.

Pilocarpidin 632.

Pilocarpin 633.

Pilocarpin-hydroxyäthylat  
635.

— hydroxymethylat 635.

— hydroxypropylat 635.

— säure vgl. 635.

Pilocarposäure vgl. 635.

Pilopinic acid 638.

Pilopinin-säure 638.

— säureäthylester 638.

Pilopsäure vgl. 637.

Piperidino-brommethylthi-  
azolin 364.

— methylthiazolin 363.

— methylthiazolinhydroxy-  
methylat 363.

— oxooximinoisoxazolin 433.

Piperilbenzolin 767.

Piperonal-indigo 770.

— indogenid 507.

— isoidrogenid 507.

— isoximcarbonsäureamid  
540.

Piperonylacetamidoxim  
761.

Piperonylidenaminomercapto-  
phenylthiodiazolthion  
699.

Piperonylidenbis-äthyl-  
methylindol 749.

— dimethylpyrrolcarbon-  
säurediäthylester 758.

— hydrokotarnin 771.

— methoxymethylendioxy-  
methyltetrahydroiso-

chinolin 771.

— methyläthylindol 749.

— methylindol 749.

— methylketol 749.

- Piperonylidenbis-methyl-methoxymethylendioxy-tetrahydroisochinolin 771.  
 — methylphenylpyrazolon 804.  
 — phenylmethylpyrazolon 804.  
 Piperonyliden-carbamidoxim 540.  
 — chinaldin 468.  
 — diaetonalkamin 473.  
 — indoxyl 507.  
 — lutidin 467.  
 — oxindol 507.  
 — picolin 467.  
 — rhodanin 542.  
 Piperonyl-methylendioxy-phenylbenzimidazol 743.  
 — pipercolin 464.  
 Primulin 376.  
 Primulinbase 376.  
 Propionyl-bisdimethylamino-phenanthiazin 398.  
 — leukomethylenblau 398.  
 Propiophenonoximcarbon-säure, Anhydrid 210.  
 Propyl-aminomethylthiazolin 147.  
 — benzothiazin 54.  
 — berberin 502.  
 — desoxyberberin 492.  
 — dihydroberberin 492.  
 — hydrokotarnin 473.  
 Propyliden-benzamidoxim 573.  
 — bisphenyloxidiazolon 803.  
 Propyl-isoxazolin 14.  
 — mercaptomethylthiazolin 94.  
 — nitroisobenzaldoxim 30, 31.  
 — oxybrommethylthiazolin 94.  
 — phenylisoxazol 59.  
 — phenylisoxazonimid 212.  
 — phenyloxidiazol 577.  
 — tetrahydroberberin 491.  
 Protopin 558.  
 Protopinhydroxymethylat 559.  
 Prune 440.  
 Pruneanilid 444.  
 Pseudocodeinon vgl. 294.  
 Pseudocumyl- s. Trimethyl-phenyl.  
 Pseudo-methyltarkoninsäure 478.  
 — propyltetrahydroberberin 491.  
 Pseudosaccharin-äthyläther 108.  
 — amid 171.  
 — anilid 171.  
 — chlorid 39.  
 Pseudo-saccharinmethyläther 107.  
 — selenohydantoin 245.  
 — thiohydantoin 233.  
 Pseudothiohydantoincarbon-säure-äthylester 241, 348.  
 — amid 242.  
 — anilid 242.  
 — isoamylester 242.  
 — methylamid 242.  
 Pseudothiohydantoin-dibromid 235.  
 — essigsäure 349.  
 — propionsäure 349.  
 Pulegenylisoxazolon 167.  
 Pyrazindicarbonsäureanhydrid 681.  
 Pyrazoltricarbonsäureanhydrid, Methylester 721.  
 Pyridin-dicarbonsäureanhydrid 261.  
 — tricarbonsäureanhydrid 351.  
 Pyridyl-oxdiazolylpropion-säure 788.  
 — thiodiazolonanil 784.  
 — trimethylenoxyd 35.  
 Pyrocusparin 482.  
 Pyrrolenhydrophthalid 116.  
 Pyrrolenylidenphthalid 218.  
 Pyrrolenphthalid 218.  
 Pyrrolidinomethylthiazolin 363.  
 Pyrrolisoxazolcarbon-säure 708.  
 S.  
 Saccharin 168; s. a. 870.  
 Saccharin-anil 171.  
 — carbon-säure 341, 342.  
 — carbon-säureäthylester 174.  
 — essigsäureäthylester 174.  
 — essigsäuremethylester 174.  
 — imid 171.  
 — sulfonsäureamid 358.  
 Salicylbenzamidoxim 614.  
 Salicylsalicylin 98.  
 Salicylal-aminophenoxazon 412.  
 — aminothiazolthiocarbon-säureamid 436.  
 — benzamidoxim 613.  
 — carbamidoxim 105.  
 — chrysean 436.  
 — pseudothiohydantoin 301.  
 — rhodanin 301.  
 Salicylsalicylaldoximcarbon-säureamid 105.  
 Salicylsäurecarbon-säureamid, Lactam 262.  
 Salmrot 378.  
 Sanguinarin 555—556.  
 Santolhydroxamsäureanhydrid 287.  
 SCHMITZscher Körper vgl. 754.  
 Schwefligsäuredimethylaminobenzthiazolinyler ester vgl. 411.  
 Scopin (Bezeichnung) 99.  
 Scopolamin 99, 102.  
 Scopigenin 96.  
 Scopolin 96.  
 Scopolin-hydroxymethylat 99.  
 — oxyd 98.  
 Selenaldin 462.  
 Selenazol (Bezeichnung) 15.  
 Selenazolidonimid 141.  
 Selenazolonimid 156.  
 Senfölessigsäure 233.  
 Sinapanpropionsäure 246.  
 Skimmianin 134.  
 Solidviolett 438.  
 Stammkerne der Heteroklasse 1 O, 1 N 1.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N 460.  
 — der Heteroklasse 3 O, 1 N 539.  
 — der Heteroklasse 4 O, 1 N 555.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N 561.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N 736.  
 — der Heteroklasse 3 O, 2 N 761.  
 — der Heteroklasse 4 O, 2 N 767.  
 — der Heteroklasse 6 O, 2 N 771.  
 Q.  
 Quecksilber-diäthylenoxyd 811.  
 — verbindungen der Heteroklasse 1 O, 1 N 458.  
 R.  
 Resazoin 128.  
 Resazurin 128.  
 Resazurinäthyläther 129.  
 Resorcin-azothiodiphenylaminsulfoxyd 454.  
 — blau, fluorescierendes 130.  
 — chinolinein 525.  
 — saccharin 494.  
 Resorufin 128.  
 Resorufinäthyläther 129.  
 Rhodaminanilidsulfonsäure 431.  
 Rhodanacetessigsäureäthylester 338 Anm.  
 Rhodanin 242.  
 Rhodanin-essigsäure 244.  
 — rot 243.  
 — säure 242.

Stammkerne der Heteroklasse  
 1 O, 3 N 772.  
 — der Heteroklasse 2 O, 3 N  
 789.  
 — der Heteroklasse 3 O, 3 N  
 791.  
 — der Heteroklasse 4 O, 3 N  
 792.  
 — der Heteroklasse 6 O, 3 N  
 793.  
 — der Heteroklasse 1 O, 4 N  
 794.  
 — der Heteroklasse 2 O, 4 N  
 799.  
 — der Heteroklasse 1 O, 5 N  
 805.  
 — der Heteroklasse 1 O, 6 N  
 808.  
 Stylopin 555.  
 Stylopinhydroxyäthylat 555.  
 Stypticin 476.  
 Styryl-benzthiazol 79.  
 — dihydrooxazin 59.  
 — isoxazon 212.  
 — naphthothiazol 83.  
 — oxazolin 59.  
 — oxidiazolon 652.  
 — oxidiazolylpropionsäure  
 711.  
 — phenanthrenooxazol 91.  
 Sucramin 170.  
 Sulphydryl- s. Mercapto-.  
 Sulfo-aminonaphthyl-oxo-  
 essigsäure, Lactam 359.  
 — anilinophenazthionium-  
 hydroxyd, Anhydrid 374.  
 — benzoesäureimid 168; s. a.  
 870.  
 Sulfonsäuren s. Monosulfon-  
 säuren, Disulfonsäuren  
 usw.  
 Sulfvinursäure 335.

## T.

Tarkonin 477.  
 Tarkoninmethyläther 477.  
 Tarkonsäure 481.  
 Tarnin 479.  
 Terephthalsäuresulfimid 342.  
 Tetraäthyl-acetylleukothionin  
 397.  
 — bromthionin 399.  
 — nitrothionin 399.  
 — rhodaminanilid 431.  
 — rhodaminimid 431.  
 — rhodaminnitroanilid 431,  
 432.  
 — rhodaminoluidid 432.  
 — thionin 399.  
 Tetraamine der Heteroklasse  
 1 O, 1 N 410.  
 Tetraaminophenazoxonium-  
 hydroxyd 410.

Tetraaminophenazthionium-  
 hydroxyd 411.  
 Tetrabenzophenoxazin 92.  
 Tetrabrom-dimethylamino-  
 phenthiazon 414.  
 — methylviolett 414.  
 — oxyphenoxazon 130.  
 — oxyphenoxazonoxyd 130.  
 — resazurin 130.  
 — resorufin 130.  
 — tetramethyltetrahydro-  
 coumarinopyridin 214.  
 Tetrachlor-anthranilsäure-  
 formalid 190.  
 — benzoxazon 180.  
 — oxodihydrobenzooxazin  
 190.  
 — phenthiazin 67.  
 — phenthiazinoxid 67.  
 Tetrahydro-anhydroberberin  
 489.  
 — berberin 489.  
 — coptisin 555.  
 — oxazin 5.  
 — thiazin 9.  
 Tetramethoxy-anilinoxan-  
 thylbenzoesäure, Lactam  
 314.  
 — brasotoluchinoxalin 620.  
 — diphthalylimid 314.  
 — methylbenzocumarono-  
 phenazin 620.  
 Tetramethyl-acetylleuko-  
 thionin 397.  
 — äthyltetrahydro-  
 oxaziniumhydroxyd 10.  
 — anisoylleukothionin 398.  
 — benzoylleukothionin 398.  
 — benzthiazol 54.  
 — butyrylleukothionin 398.  
 — dichlorthionin 399.  
 — dihydrocoumarinopyridin  
 217.  
 — dihydrodithiazin 462.  
 — isopropyltetrahydro-  
 oxazin 12.  
 — isovalerylleukothionin 398.  
 — jodthionin 399.  
 — leukothionin 393.  
 — nitrothionin 399.  
 — phenyltetrahydrooxazin  
 38.  
 — propionyleukothionin  
 398.  
 — pyrazolopyron 643.  
 — tetrahydrooxazin 10.  
 — thionin 393.  
 Tetranitro-phenoxazin 63.  
 — phenthiazinoxid 68.  
 Tetraoxoverbindungen der  
 Heteroklasse 1 O, 1 N  
 289.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N  
 517.

Tetraoxoverbindungen der  
 Heteroklasse 1 O, 3 N  
 786.  
 — der Heteroklasse 1 O, 4 N  
 798.  
 Tetraoxyanilinoxanthyl-  
 benzoesäure, Lactam 313.  
 Tetraoxyverbindungen der  
 Heteroklasse 1 O, 1 N  
 134.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 620.  
 — der Heteroklasse 2 O, 2 N  
 751.  
 Thebain vgl. 132.  
 Thienyliden-aminothiazol 364.  
 — bisaminothiazol 155.  
 — bisiminothiazolin 155.  
 Thialdin 461.  
 Thiazan 9.  
 Thiazim 373.  
 Thiazin (Bezeichnung) 15, 16.  
 Thiazinfarbstoffe, Konsti-  
 tution 368.  
 Thiazol 15.  
 Thiazol-anthron 224.  
 — azoresorcin 453.  
 — diazohydroxyd 155.  
 Thiazolidon-anil 137.  
 — imid 136.  
 — methylimid 137.  
 Thiazolin 12.  
 Thiazolon-anil 155.  
 — imid 155.  
 — methylimid 155.  
 Thiazon 115.  
 Thienyl-indol 69.  
 — isoxazolcarbonylsäure 527.  
 Thio- s. a. Endothio-, Mer-  
 capto-, Thion-.  
 Thio-acetaldin 461.  
 — äthylphenmorpholon 197.  
 — äthylthiazolidon 152.  
 — aldolanilin 93.  
 — aminophenmorpholon 427.  
 — anthranil 42.  
 — benzaldin 468.  
 — biazole (Bezeichnung) 564.  
 — biuretphosphorsäure 810.  
 — carbamidsäureazid 781  
 Ann.  
 Thiocarbaminyl-s. Aminothio-  
 formyl-.  
 Thiocarbonyl-benzamidoxim  
 645.  
 — diaminodibenzylsulfid 655.  
 — oxythiobenzamid 264.  
 — tolamidoxim 649.  
 Thio-carmin 398.  
 — chinanthren 746.  
 — chinanthrenbis-hydroxy-  
 methylat 747.  
 — chromonochinolin 227.  
 — cumazon 187.  
 — diazol 562, 564.

- Thiodiazol-carbonsäure 705.  
 — dicarbonsäure 713.  
 — disulfonsäure 724.  
 — hydroxymethylat 562.  
 Thiodiazolon-äthylimid 625.  
 — allylimid 625.  
 — anil 624, 625.  
 — imid 624.  
 — methylimid 625.  
 — sulfonsäure 725.  
 Thio-diglykolsäureimid 249.  
 — dimethylphenmorpholon 197.  
 — dimethylthiazolidon 153.  
 — dinaphthylamin 86, 87.  
 — diphenylamin 63.  
 — diphenylphenmorpholon 229.  
 — ditolylamin 71.  
 — glykolsäureimid, Silber-salz 234.  
 — indigoscharlach G 283.  
 — indigoscharlach R 282.  
 — isoamylthiazolidon 140.  
 — isobutyraldin 462.  
 Thioisopropylidenbis-methyl-phenylpyrazol 795.  
 — methyltolylpyrazol 795.  
 — phenylmethylpyrazol 795.  
 — tolylmethylpyrazol 795.  
 Thio-isovaleraldin 462.  
 — methoxyphenylthiazolidon 141.  
 — methyläthylthiazolidon 153.  
 — methylphenmorpholon 195.  
 — morpholin 9.  
 — morpholinthiocarbonsäure-anilid 9.  
 — naphthendibromindol-indigo 283.  
 — naphthenindolindigo 281, 282.  
 — naphthenochinoxalin 597.  
 — naphthylthiazolidon 141.  
 Thion-dihydrobenzooxazin 187.  
 — dihydrobenzothiazin 188.  
 — dimethylphenylthiodiazolidin 623.  
 — diphenyloxazolidin 221.  
 — diphenylthiodiazolidin 641.  
 Thionin 391.  
 Thionmethyl-äthylphenylthiodiazolidin 623.  
 — dihydrobenzothiazin 189.  
 — methoxyphenylthiodiazolidin 623.  
 — naphthylthiodiazolidin 622.  
 — phenylthiodiazolidin 622.  
 — tetrahydrothiazin 152.  
 — tolylthiodiazolidin 622.  
 Thionnaphthylthiodiazolidin 621.  
 Thionol 130.  
 Thionolin 413.  
 Thionoxymethyloxazolidin 290.  
 Thionphenyl-oxdiazolin 645.  
 — thiodiazolidin 621.  
 — thiodiazolin 645.  
 — thiodiazolinylmercaptobenzolazonaphthol 697.  
 — thiodiazolinylthiohydroxylamin 698.  
 Thion-tetrahydrothiazin 143.  
 — tetraoxybutyloxazolidin 313.  
 — thiodiazolinylmercaptobenzolazonaphthol 694.  
 — tolyloxidiazolin 649.  
 — tolylthiodiazolidin 621.  
 — tolylthiodiazolin 649.  
 — trimethyltetrahydrothiazin 154.  
 — trioxypropyloxazolidin 310.  
 Thionyl-naphthylendiamin vgl. 578.  
 Thionylpseudodiphenylsulfo-carbazon 760.  
 — carbizin 752.  
 Thio-önanthaldin 462.  
 — phenmorpholin 34.  
 — phenmorpholinthiocarbonsäureanilid 34.  
 — phenmorpholon 192.  
 — phenmorpholonessigsäure 345.  
 — phenoxyphenphosphazin 810.  
 — phenyl-naphthylamin 80, 81.  
 — phenylphenmorpholon 220.  
 — phenylthiazolidon 140.  
 — thiazolidon 140.  
 — tolylthiazolidon 140, 141.  
 Thiotriazolon-äthylimid 782.  
 — allylimid 782.  
 — imid 781.  
 — methylimid 782.  
 Thio-ureidophenylmethyl-oxdiazolon 628.  
 — xanthochinolin 227.  
 — xanthonopyridin 227.  
 Thiuret 508.  
 Thymoxymethylbenzoxazol 110.  
 Tolamidoximbenzolsulfonat, Anhydrid vgl. 741.  
 Tolubenzylthiazolin 53.  
 Toluidinblau 402.  
 Toluidino-benzothiazin 188.  
 — benzoyloxidiazol 682.  
 — brommethylthiazolin 150.  
 — dihydrothiazin 142.  
 Toluidino-diphenyloxazolin 221.  
 — methylbenzthiazol 193, 194.  
 — methyloxazolin 144.  
 — methylthiazol 159.  
 — methylthiazolin 147, 148.  
 — phenyloxidiazol 644.  
 — tolylglyoxim 209 Anm., 686 Anm.  
 — tolyloxidiazol 682.  
 Toluolazo-methylisoxazolon 256.  
 — oxymethylisoxazol 256.  
 — tolyloxidiazolthion 734.  
 — tolylthiodiazolon 734.  
 — tolylthiodiazolthion 735.  
 Toluolsulfonyl-morpholin 8.  
 — oxodihydrobenzooxidiazin 638.  
 — oxyacetoxymethylaminophenoxazincarbonsäuremethylester 442.  
 — oxydimethylaminophenoxazincarbonsäuremethylester 441.  
 — prune 441.  
 Tolyl-aldoximperoxyd 33.  
 — isaldoximcarbonsäureamid 33.  
 — oxidiazolonanil 682.  
 — oxidiazolonimid 683.  
 — oxidiazolontolylimid 682.  
 Tolyl-acetonyloxidiazol 654.  
 — acetoxybenzalrhodanin 302.  
 — acetylmercaptothiodiazolthion 699.  
 — acetylpsuedothiohydantoin 240.  
 — äthoxymethylmercaptophenylthiodiazolin 617.  
 — äthylaminomercaptothiodiazolthion 700.  
 — äthylmercaptophenylthiodiazolin 605.  
 — äthylpsuedothiohydantoin 252.  
 — aminomercaptothiodiazolthion 700.  
 — aminooxidiazolon 686.  
 — aminophenylmercaptothiodiazolthion 699, 700.  
 — aminothiodiazolon 672.  
 — anilinothiodiazolon 672.  
 — anisalrhodanin 303.  
 — anisaldoxim 106.  
 — anthranil 75.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — benzaldoxim 24.  
 — benzisoxazol 76.  
 — benzothiazin 75.  
 — benzoylemercaptothiodiazolthion 699.  
 — benzyloxazolin 77.

- Toly-benzylmercaptophenyl-  
 thiodiazolin 605.  
 — benzylphenylendothiotri-  
 azolin 776.  
 — chloranilinothiodiazolin  
 672.  
 — cinnamalrhodanin 278.  
 — cyanharnstoff 682 Anm.  
 — diäthylaminobenzophen-  
 oxazim 405.  
 — difuryldihydrobenzochin-  
 oxalin 748.  
 — dihydrothiazin 52.  
 — diisobutyl-naphthodihydro-  
 oxazin 61.  
 Tolyldimethylamino-benzal-  
 rhodanin 434.  
 — benzophenoxazim 405.  
 — mercaptothiodiazolthion  
 700.  
 Tolyldioxo-morpholin 248.  
 — tetrahydrothiazin 248.  
 — thiazolidin 239, 240.  
 Tolyldiphenylendothio-tri-  
 azolin 775.  
 — triazolinhydroxyäthylat  
 775, 776.  
 — triazolinhydroxymethylat  
 776.  
 Tolyldiphenyl-naphthodi-  
 hydrooxazin 91.  
 — dithionthiodiazolidin 678,  
 679.  
 — endothiothiodiazolin 739.  
 — furfurisaldoxim 463.  
 — furfurylidenrhodanin 515.  
 — glykolyglycin, Lacton  
 248.  
 — hydrazinomethylthiazolin  
 148.  
 — hydrazinotolythio-  
 diazolin 672.  
 — hydrazinotolythiodiazol-  
 thion 677.  
 — hydrazonothiontolythio-  
 diazolidin 677.  
 Tolylimino-benzoyloxidiazolin  
 682.  
 — dihydrobenzothiazin 188.  
 — phenyloxidiazolin 644.  
 — tetrahydrothiazin 142.  
 — thiontolyldithiazolidin 513.  
 — toluylloxidiazolin 682.  
 Tolylin-dioxazen 75.  
 — isocanisaldoxim 106.  
 — isobenzaldoxim 24.  
 — isofurfuraldoxim 463.  
 — isosalicylaldoxim 104.  
 — isoxazolin 208.  
 — isoxazonimid 208.  
 Tolyljodmethylmercapto-  
 phenylthiodiazolin 607.  
 — thiazolidin 140, 141.  
 — thiodiazolin 601.  
 Tolylmercapto-methylthio-  
 diazolin 622.  
 — phenyliminothiodiazolin  
 677.  
 — thiodiazolin 621.  
 — thiodiazolthion 678, 679.  
 Tolyl-methoxymethyl-  
 mercaptophenylthio-  
 diazolin 617.  
 — methylaminophenyl-  
 mercaptothiodiazolthion  
 700.  
 — methylenendothiothiodi-  
 azolin 740.  
 Tolylmethylmercapto-methyl-  
 thiodiazolin 601.  
 — phenyliminothiodiazolin  
 693.  
 — phenylthiodiazolin 605.  
 — thiodiazolin 692.  
 — thiodiazolthion 699.  
 Tolylmethyl-nitrosamino-  
 phenylmercaptothio-  
 diazolthion 700.  
 — pseudothiohydantoin 250.  
 Tolyl-naphthylaminothi-  
 azolin 672.  
 — nitrobenzalrhodanin 275,  
 276.  
 — nitroisobenzaldoxim 29, 30.  
 — oxazolin 50.  
 — oxidiazolin 649.  
 — oxidiazoloncarbonsäure-  
 äthylester 719.  
 — oxidiazolthion 649.  
 — oxidiazolylpropionsäure  
 711.  
 Tolyloxo-chlorphenylimino-  
 thiodiazolidin 672.  
 — iminooxidiazolidin 666.  
 — iminothiodiazolidin 672.  
 — naphthyliminothiodiazoli-  
 din 672.  
 — phenyliminothiodiazolidin  
 672.  
 — tolylhydrazonothio-  
 diazolidin 672.  
 — tolyliminodithiazolidin  
 511.  
 Tolyloxy- s. Kresoxy-.  
 Tolylphenyl-endothiothiodi-  
 azolin 741.  
 — iminothionthiodiazolidin  
 677.  
 — oxidiazolin 644, 647.  
 — oxidiazolthion 647.  
 — thiazolin 205.  
 — thiazolontolyimid 205.  
 — thiazolthion 206.  
 Tolylphosphinsäure-brenz-  
 catechinester 809.  
 — phenylenester 809.  
 Tolylpiperonylidenrhodanin  
 543.  
 Tolyl-pseudothiohydantoin  
 236, 240.  
 — rhodanin 244.  
 — saccharin 172.  
 — salicylalrhodanin 302.  
 — salicylsaldoxim 104.  
 — senfölglykolid 239, 240.  
 — senföloxyd 511.  
 — senfölsulfid 513.  
 — thiazolidon 138.  
 — thiazolidonanil 138.  
 — thiazolidontolyimid 138.  
 — thiazolin 50, 51.  
 Tolythio- s. a. Tolylmercapto-.  
 Tolyl-thiodiazolthion 649.  
 — thiodiazolthionsulfonsäure  
 725.  
 — thionin 397.  
 — thionmethylthiodiazolidin  
 622.  
 — thionthiodiazolidin 621.  
 — thiothiazolidon 140, 141.  
 — thiuret 509.  
 — toluidinoxyphenoxazim  
 416.  
 — tolyläthylenisothioharn-  
 stoff 138.  
 — tolylhydrazinothiodiazolin  
 672.  
 — tolylhydrazinothiodiazol-  
 thion 677.  
 — tolylhydrazonothionthio-  
 diazolidin 677.  
 — tolyliminothiondithiazoli-  
 din 513.  
 — trimethylenisothioharn-  
 stoff 142.  
 — vanillalrhodanin 310, 311.  
 Tri- s. a. Tris-.  
 Triacetondihydroxylamin-  
 anhydrid 623.  
 Triacetyl-hydroresorufin 129.  
 — leukothionol 131.  
 Triäthyl-benzisothiazolindi-  
 oxyd 38.  
 — isoxazol 20.  
 Triamine der Heteroklasse 1 O,  
 1 N 408.  
 Triamino-bisphenylthionthio-  
 diazolinylmercaptoazo-  
 benzol 697.  
 — bithionphenylthiodiazo-  
 linylmercaptoazobenzol  
 697.  
 — diäthylaminophenazthio-  
 niumhydroxyd 411.  
 — diäthylaminophenthiazin  
 411.  
 — naphthalinsulfonsäure,  
 Sultam 388.  
 — oxyphenethiazin 416.  
 — phenazoxoniumhydroxyd  
 409.  
 — phenoxazin 409.

- Triazene der Heteroklasse 1 O,**  
 1 N 458.  
**Triazintrioxyd vgl. 791.**  
**Tribrom-äthenylamino-**  
 naphthol 69.  
 — methylnaphthooxazol 69.  
 — methylnaphthoperioxazol  
 69.  
 — phenylnaphthooxazol 83.  
 — phenylnaphthoperioxazol  
 83.  
 — tetramethyldihydrocuma-  
 rinopyridin 217.  
**Trichlor-äthenylamino-**  
 naphthol 69.  
 — benzoxazon 180; s. a. 179.  
 — benzoxazon, Chlorderivat  
 180.  
 — methyldeoxyberberin 492.  
 — methylnaphthooxazol 69.  
 — methylnaphthoperioxazol  
 69.  
**Trifulmin vgl. 791.**  
**Trifurylimidazolin 763.**  
**Trihexyldihydrodithiazin 462.**  
**Triisobutyldihydrodithiazin**  
 462.  
**Triisopropylidihydrodithiazin**  
 462.  
**Triketosantonsäuredioximan-**  
 hydrid 722.  
**Trimethoxy-brasotoluchin-**  
 oxalin 620.  
 — furanochinolin 134.  
 — methylbenzocumarono-  
 phenazin 620.  
**Trimethyl-acetylbenzoyl-**  
 styrolimid 80 Anm.  
 — acetyltetrahydrooxazin  
 10.  
 — äthyltetrahydrooxazin 10,  
 12.  
 — aminodimethylphenyl-  
 benzthiazol 380.  
 — benzooxazincarbonsäure  
 323.  
 — benzothiodiazol 573.  
 — benzoxazonanil 197.  
 — benzoxazolthion 197.  
 — benzthiazol 52.  
**Trimethyldihydro-benzo-**  
 pyranophenazin 599.  
 — chinomethylcumarin 217.  
 — dioxazin 460.  
 — diselenazin 462.  
 — dithiazin 461.  
**Trimethylen-isoharnstoff 142.**  
 — isoselenharnstoff 143.  
 — isothioharnstoff 143.  
 — phthalamidsäure 268.  
**Trimethyl-isobutylytetra-**  
 hydrooxaziniumhydr-  
 oxyd 11.  
 — isochinophthalon 229.  
**Trimethyl-isopropyltetra-**  
 hydrooxazin 12.  
 — isopropyltetrahydrooxazi-  
 niumhydroxyd 11.  
 — isoxazol 18.  
 — isoxazolin 14.  
 — isoxazon 163.  
 — kaffolid 787.  
 — oxymethylnicotinsäure,  
 Lacton 197.  
 — phenmorpholiniumhydr-  
 oxyd 36.  
**Trimethylphenyl-anisalrhoda-**  
 nin 303.  
 — anisalsalldoxim 106.  
 — benzalrhodanin 273.  
 — benzisalsalldoxim 26.  
 — dihydrooxazin 55.  
 — dihydrothiazin 55.  
 — dimethylaminobenzal-  
 rhodanin 434.  
 — isosalsalldoxim 106.  
 — isobenzalsalldoxim 26.  
 — nitrobenzalrhodanin 275,  
 276.  
 — nitroisobenzalsalldoxim 30, 32.  
 — piperonylidenrhodanin 543.  
 — tetrahydrooxazin 38.  
**Trimethyl-phthalidyliden-**  
 methylchinolin 229.  
 — pyrazolopyron 642.  
 — tetrahydrooxazin 10.  
 — thiazol 19.  
 — thiazoliumhydroxyd 18.  
 — thionin 393.  
 — triazintrioxyd vgl. 791.  
**Trimorpholin 539.**  
**Trinitro-benzilam 89.**  
**Trinitro-benzilam 89.**  
 — oxynaphthofurazan 613.  
 — phenoxazin 63.  
 — phenylasccharin 172.  
 — resazurin 130.  
 — resorufin 130.  
**Trioxo-furfurylidenhexa-**  
 hydropyrimidin 699.  
 — methylfurfurylidenhexa-  
 hydropyrimidin 690.  
**Trioxoverbindungen der He-**  
 teroklasse 1 O, 1 N 285.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N  
 517.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 689.  
 — der Heteroklasse 1 O, 3 N  
 786.  
 — der Heteroklasse 1 O, 4 N  
 798.  
**Trioxy-butylnicotinsäure,**  
 Lacton 299.  
 — carbäthoxyppyridyllessig-  
 säure, Lacton 353.  
 — carboxypyridylfluoron vgl.  
 354.  
**Trioxydihydrochinolin-**  
 carbonsäure, Lacton 304.  
**Trioxyverbindungen der He-**  
 teroklasse 1 O, 1 N 134.  
 — der Heteroklasse 2 O, 1 N  
 495.  
 — der Heteroklasse 1 O, 2 N  
 619.  
 — der Heteroklasse 4 O, 2 N  
 769.  
**Trioxyxanthylpyridincarbon-**  
 säure, Lacton 525.  
**Triphenazinoxazin 778.**  
**Triphendioxazin 746.**  
**Triphendioxazindicarbon-**  
 säure-diäthylester 758.  
 — dimethylester 758.  
 — dinitril 758.  
**Triphenoxazinphenylazin 779.**  
**Triphenyl-benzoyloxidiazolin**  
 598.  
 — dihydrodithiazin 468.  
 — dihydronaphthooxazin 90,  
 91.  
**Triphenylendothio-triazolin**  
 774.  
 — triazolinhydroxyäthylat  
 775.  
 — triazolinhydroxymethylat  
 775.  
**Triphenyl-isoxazolin vgl. 85.**  
 — naphthodihydrooxazin 90,  
 91.  
 — oxazol 88.  
 — oxazon 230.  
 — oxdiazolidon 23.  
 — pseudothiohydantoin 280.  
 — thiazol 89.  
 — triazintrioxyd vgl. 791.  
 — triazoloxoyd vgl. 778.  
**Tripiperonyleyanidin 793.**  
**Tris- s. a. Tri-.**  
**Tris-acetonitriloxoyd vgl. 791.**  
 — benzonitriloxoyd vgl. 791.  
 — dimethylaminophenyl-  
 benzooxazin 410.  
 — formonitriloxoyd vgl. 791.  
 — methylendioxyphenyl-  
 triazin 793.  
 — methylfurylimidazolin 764.  
 — nitrophenyloxazol 89.  
 — oxymethylchinaldin-  
 carbonsäure, Lacton 304.  
**Trisulfonsäuren der Hetero-**  
 klasse 1 O, 1 N 357.  
**Tropan vgl. 98.**  
**Tropantrioxim, Anhydrid**  
 784.  
**Tropoylascopin 99, 102.**  
**Tropoylascopin-hydroxy-**  
 äthylat 103.  
 — hydroxymethylat 103.  
**TYLLERscher Körper 680.**

## U.

- Ureido-methylthiazolcarbon-  
säure 337.  
— morpholin 9.  
— oxidopiperazin vgl. 561.  
— phenylmethyloxiazolon  
628.  
Urosulfinsäure 786.  
Uvitinsäuresulfimid 345.

## V.

- Valeraldin 462.  
Vanillalrhodanin 310.  
Vanillin-carbamidoxim 125.  
— isoximcarbonsäureamid  
125.  
Veratroylcinchomeronsäure-  
anhydrid 313.  
Verbindung  $\text{CH}_2\text{N}_2\text{S}$  782.  
—  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{S})_x$  678.  
—  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{ON})_x$  245.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  782.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  782.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  625.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  629.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , Hydrat 234.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  136.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  234.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$  17.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  156.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  512.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$  752.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  782.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{P}$  809.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  625.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  675.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  675.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  146.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{ClS}$  782.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{ClP}$  809.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  14.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NS}$  461.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  675.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}$  17.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Hg}$  811.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Se}$  156.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  629.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Br}$  146.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{I}$  146.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  vgl. 680 Anm.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  680.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  680.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  163.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  675.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}$  162.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Hg}$  811.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$  461.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl}$  19.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Se}$  161.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  667.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  668.

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  668.

- $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl}$  41.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$  339.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  625.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  676.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  159.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  160.  
—  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ON})_x$  266.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}$  682.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NS}$  vgl. 464.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ , Salze 157.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  512.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  327, 635.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NCl}_2\text{S}$  135.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  626.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  187.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl}$  45.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  334.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  630.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  668.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  149.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}$  782.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NHg}$  459.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  501.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  201.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  724.  
—  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ON})_x$  268.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}$  682.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  157.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  668.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}$  202.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NS}$  181, 182.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Br}$  201.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  630.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  242.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  676.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{IS}$  184.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  159.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$  579.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  641.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  157.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}$  vgl. 52.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  157.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  164.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  149.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  626.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Se}$  676.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  339.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  147.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  668.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  56.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  720.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$  201.  
—  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_x$  486.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  643.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  163.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  636—637.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  164.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  648.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$  630, 647.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$  149.  
—  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  416.

Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NS}_2$  215.

- $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  554.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  683.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$  287.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  17.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  17.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  163.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$  785.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  786.  
—  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_x$  115.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$  301.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$  301.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  433.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  301.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  676.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$  159.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$  147.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$  17.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$  126.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  149.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  218.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  720.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  658.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$  216.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  236.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$  647.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$  148.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  131.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$  593.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  262.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  423.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$  661.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  720.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  723.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$  645, 648.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$  264.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  433.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{BrS}$  375.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  236.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  724.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{P}$  810.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  339.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  178.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$  198.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$  183.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  138.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ClS}$  142.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{BrS}$  183.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{BrS}$  vgl. 183.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  58.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  685.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  201.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  661.  
—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  330.



Verbindung  $C_{16}H_{14}O_2N_2$  194.

- $C_{16}H_{14}O_2N_2$  286.
- $C_{16}H_{16}N_4S$  663.
- $C_{16}H_{12}ON_2S$  645, 648.
- $C_{16}H_{14}ON_2S$  662.
- $C_{16}H_{16}ON_2BrS$  606.
- $C_{17}H_{16}O_2N_2$  554.
- $C_{17}H_{14}O_2N_2$  132.
- $C_{17}H_{14}O_2N_2$  381.
- $C_{17}H_{14}O_2N_2$  686.
- $C_{17}H_{14}O_2NBr$  152.
- $C_{17}H_{16}ON_2S$  193, 194.
- $C_{17}H_{16}O_2N_2S$  139.
- $C_{18}H_{16}N_2S$  662, 663.
- $C_{18}H_{14}ON_2S$  216.
- $C_{18}H_{12}O_2NBr$  227.
- $C_{18}H_{14}O_2N_2$  214.
- $C_{18}H_{16}O_2N_2$  222.
- $C_{19}H_{17}O_2N$  466.
- $C_{19}H_{16}ON$  476.
- $C_{19}H_{20}O_2N_2$  423.
- $C_{19}H_{21}N_2Cl$  583.
- $C_{19}H_{23}ON_2$  585.
- $C_{19}H_{14}O_2NBr$  346.
- $C_{19}H_{16}O_2NBr$  490.
- $C_{19}H_{23}ON_2Cl$  584.
- $C_{20}H_{14}O_2N_2$  477.
- $C_{20}H_{16}N_2S$  vgl. 640. Anm.
- $C_{20}H_{17}ON$  476.
- $C_{20}H_{18}O_2N_2$  762.
- $C_{20}H_{19}O_2N$  477.
- $C_{20}H_{19}O_2N$  526.
- $C_{20}H_{20}O_2N_2$  500.
- $C_{20}H_{20}N_2S$  664.
- $C_{20}H_{21}ON$  490.
- $C_{20}H_{24}O_2N_2$  723.
- $C_{20}H_{14}O_2N_2S$  641. Anm.

Verbindung  $C_{22}H_{18}ON_2S$  671.

- $C_{20}H_{16}O_2N_2S_4$  676.
- $C_{20}H_{16}O_2N_2S$  674.
- $C_{20}H_{21}O_2NBr$  490.
- $C_{20}H_{22}O_2NBr$  490.
- $C_{20}H_{21}O_2N_2Cl$  724.
- $C_{21}H_{16}N_2S$  671.
- $C_{21}H_{25}O_2N_2$  423.
- $C_{21}H_{26}O_2N_2$  514.
- $C_{21}H_{25}O_2N_2$  514.
- $C_{21}H_{16}N_2BrS$  606.
- $C_{21}H_{26}O_2NI$  501.
- $C_{22}H_{16}O_4$  194.
- $C_{22}H_{16}O_2N$  312.
- $C_{22}H_{16}O_2N_2$  309.
- $C_{22}H_{16}O_2N_2$  312; s. a. 870.
- $C_{22}H_{17}N_2S$  650. Anm.
- $C_{22}H_{18}O_2N_2$  554.
- $C_{22}H_{23}O_2N_2$  505.
- $C_{22}H_{25}O_2N_2$  440.
- $C_{22}H_{23}O_2N_2$  488.
- $C_{22}H_{24}O_2N_2$  440.
- $C_{22}H_{12}O_2N_2Br$  619.
- $C_{22}H_{23}O_2NI$  501.
- $C_{22}H_{16}O_2N_2$  225.
- $C_{22}H_{20}N_2S$  204.
- $C_{22}H_{23}O_2N$  545.
- $C_{22}H_{23}ON_2S$  622.
- $C_{24}H_{14}O_2N_2$  429.
- $C_{24}H_{16}N_2S$  664, 665.
- $C_{25}H_{26}O_2N_2$  4.
- $C_{25}H_{24}O_2N_2$  798.
- $C_{25}H_{28}O_2NI$  502.
- $C_{26}H_{24}O_2N_2$  vgl. 620.
- $C_{27}H_{26}O_2N_2S$  441.
- $C_{27}H_{26}O_2N_2S$  441.

Verbindung  $C_{28}H_{22}N_2$  25.

- $C_{28}H_{21}O_2N_2$  431.
- $C_{28}H_{21}O_2N_2$  4.
- $C_{28}H_{22}O_2N_2S$  662.
- $C_{28}H_{16}O_2N_2$  688.
- $C_{28}H_{21}O_2N_2$  Hydrochlorid 759.
- $C_{28}H_{25}O_2N_2Cl$  759.
- $C_{30}H_{21}O_2N$  92.
- $C_{30}H_{27}O_{16}N_5$  764.
- $C_{30}H_{28}O_{11}N_2$  447.
- $C_{32}H_{24}O_2N_2$  688.
- $C_{32}H_{27}O_2N$  91.
- $C_{34}H_{20}O_2N_2$  688.

## X.

- Xanthanwasserstoff 511.
- Xanthonopyridin 227.
- Xylidino-methyloxazolin 144.
- phenylthiodiazolon 670.
- Xyl-yl- s. a. Dimethylphenyl- u. Tolubenzyl-.
- Xylylen-aminomethylthiazolin 363.
- bisnarkotiniumhydroxyd 550.
- Xylylthiazolin 53.

## Z.

- Zanthopierite 497 Z. 23 v. o.
- Zimtisaldoximcarbonsäureamid 48.

## Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse in den früheren Bänden.)

### Zu Band II.

- Seite 42 Zeile 20 v. u. statt: „A. ch. [2] 80, 220“ lies: „A. ch. [3] 80, 220“.  
 „ 63 „ 23 v. u. statt: „A. ch. [2] 61, 480“ lies: „A. ch. [3] 61, 480“.  
 „ 63 „ 14 v. u. statt: „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>“ lies: „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> (Syst. No. 4720)“.

### Zu Band V.

- Seite 625 Zeile 13 v. o. statt „Benzin“ lies: „Benzol“.

### Zu Band IX.

- Seite 277 Zeile 22 v. u. statt: „Syst. No. 2629“ lies: „Syst. No. 4629“.  
 „ 305 „ 26 v. o. statt: „Benzamidin“ lies: „Benzamidoxim“.

### Zu Band XII.

- Seite 52 Zeile 19 v. u. statt: „D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9064“ lies: „D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9046“.  
 „ 491 „ 15 v. o. statt: „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} - \text{N} \end{array}$ “ lies: „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$ “.

### Zu Band XV.

- Seite 279 Zeile 16 v. o. statt: „B. 34, 343“ lies: „B. 34, 334“.  
 „ 408 „ 14—16 v. o. statt: „6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[α-phenyl-hydrasid], α-[6-Amino-3-methyl-benzoyl]-phenylhydrazin C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(NH<sub>2</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·NH<sub>2</sub>“ lies: „6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[β-phenyl-hydrasid], β-[6-Amino-3-methyl-benzoyl]-phenylhydrazin C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·NH<sub>2</sub>“.

### Zu Band XVI.

- Seite 27 Zeile 6 v. o. statt: „B. 23, 2826“ lies: „B. 23, 2829“.

### Zu Band XXI.

- Seite 146 Zeile 24 v. o. hinter: „durch Erhitzen mit“ füge ein: „rotem Phosphor und“.  
 „ 210 „ 19 und 20 v. o. statt: „Benzin“ lies: „Benzol“.

### Zu Band XXIV.

- Seite 155 Zeile 12 v. u. statt: „N-Carboxy-anthranilsäure (Isatosäure; Bd. XIV, S. 344)“ lies: „Isatosäureanhydrid (Bd. XXVII, S. 264)“.

## Zu Band XXVI.

Seite 420 Zeile 1 v. u. statt: „Ko“ lies: „Kossel“.

## Zu Band XXVII.

Seite 127 Zeile 11 v. o. statt: „B. 35, 1817“ lies: „B. 35, 2817“.

„ 170 „ 21 v. o. statt: „KASTLE, 1906 I, 1575“ lies: „KASTLE, C. 1906 I, 1575“.

„ 239 „ 27 und 7 v. u.

„ 240 „ 13 v. o.

„ 241 „ 7 v. o. und 13 v. u.

„ 285 „ 1 v. u. statt: „A. 397“ lies: „A. 367“.

} In den Strukturformeln sind die CO- und CH<sub>3</sub>-Gruppe  
miteinander zu vertauschen.

„ 312 Textzeile 9 v. u. statt: „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CO} \end{array} \text{NH} \text{HC} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2$ “

lies: „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH} \end{array} \text{CO} \text{HC} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2$ “.

„ 654 Zeile 3—6 v. o. Die Überschrift ist durch folgende zu ersetzen: „3. 3-Methyl-4-phenacyl-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-phenacyl-furazan C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · C  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  · CH<sub>3</sub> (vgl. auch

No. 2) oder 4-Phenyl-3-acetonyl-1.2.5-oxdiazol, 4-Phenyl-3-acetonyl-furazan C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array}$  · CH<sub>3</sub> · CO · CH<sub>3</sub>“.





**Indian Agricultural Research Institute (Pusa)**  
**LIBRARY, NEW DELHI-110012**

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date